

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

احمد عباسی، میثم محمدزاده شیرازی* و محمدرضا ملایری

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۰۸

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 سازندگی متعددی می‌گردد و حتی از دست رفتن کامل تولید چاه محتمل است. علی‌رغم اهمیت بالای این موضوع، مطالعات کافی پیرامون آسیب‌های سازندگی ناشی از اسید نظیر تشکیل امولسیون پایدار اسید-نفت و لجن انجام نشده است و جنبه‌های مختلف آن با ابهاماتی همراه است. از این رو، 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 راه کارهای 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 به درستی طراحی و اجرا شوند، می‌توانند در انجام مؤثرتر عملیات اسیدکاری میادین نفتی یاری دهنده باشند. رویکرد افزایش محور به عنوان 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 سازندگی حتی برای بخش دیگری از همان سازندگی می‌تواند نامطلوب باشد. سرانجام، مطالعات تکمیلی به ویژه پیرامون روش‌های نوین اسیدکاری، نقش ذرات جامد سازندگی، شوری و حضور انواع یون‌ها، فشار و خصوصیات نفت در بازدهی اسیدکاری هم‌چنان مورد نیاز است.

کلمات کلیدی: انگیزش با اسید، امولسیون، لجن، نفت خام، آسیب سازندگی، افزایش‌های شیمیایی

مقدمه

هر سازوکاری 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 [۱]. آسیب های سازندی به دو دسته کلی تقسیم می شوند [۲]: (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 گیرند که می توانند تشکیل امولسیون پایدار اسید-نفت و نیز لجن اسیدی به همراه ترسیب محصولات واکنش اسید با مواد مختلف در سازند باشند که در ادامه معرفی خواهند شد.

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 [۳-۵]. در چنین سیستمی، هرچه مقاومت قطرات پراکنده شده در مقابل به هم پیوستن و تشکیل فاز یکپارچه اولیه بیشتر باشد، امولسیون پایدارتری تشکیل شده است [۶]. 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 [۷]. 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 [۸-۱۰]. طبق گزارش ها، اولین عملیات انگیزش چاه های نفت حدود ۱۳۰ سال پیش در ایالت پنسیلوانیا در آمریکا انجام گرفت [۱۱]. اولین اسیدکاری به منظور افزایش

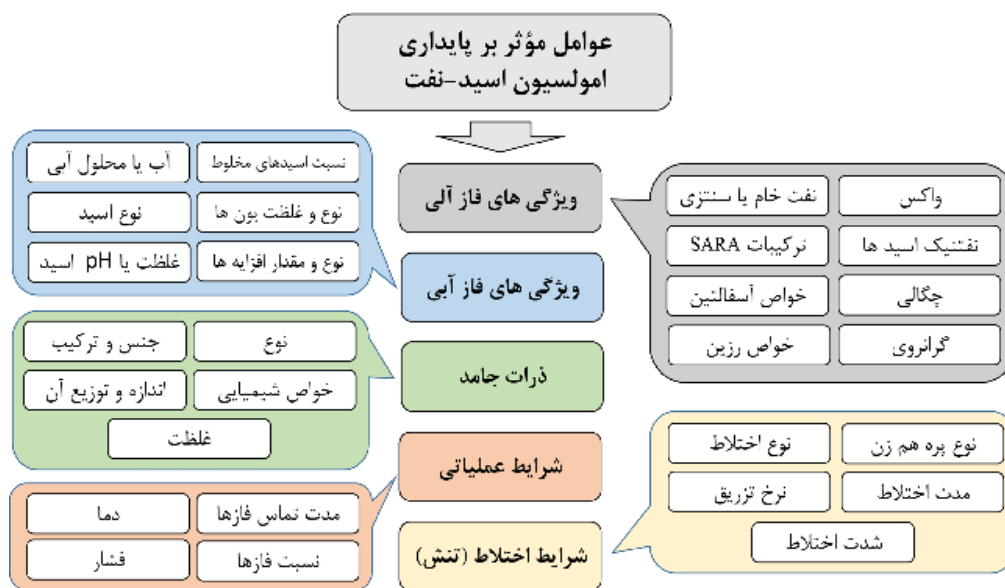
دبی تولید در یکی از چاه های حفر شده در مخازن کربناته Crosley Farm در ایالت اوهایو در آمریکا توسط Herman Frasch و Van Dyke، موفقیت آمیز گزارش شد [۱۲] اما خوردگی تجهیزات ناشی از اسیدهای HCl و H₂SO₄ باعث شد که این روش کنار گذاشته شود [۱۳]. در طی دوران جنگ جهانی دوم، دانش اسیدکاری توسعه داده شد [۱۴] و از HCl در میدان Glenpool استفاده شد [۱۵]. 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 Dowel Hall- و iburton در همین راستا تأسیس شدند [۱۶].

امولسیون اسید-نفت و عوامل مؤثر بر آن

براساس 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 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 [۱۷]. نتیجه این پژوهش نشان داد که براساس داده های مورد استفاده، گرانیرو نفت، یون فریک، افزایش شیمیایی ضد امولسیون و غلظت اسید از مهم ترین عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون هستند. در ادامه، برخی از عوامل مهم تر که اثرگذاری آن ها در حوزه نفت تجربه شده است، معرفی می شوند.

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.



شکل ۱ عوامل مؤثر بر پایداری انواع امولسیون‌ها در آزمایشگاه و میدانی نفتی

فیلم سخت و لجن به این صورت دسته‌بندی شده است که نفت‌ها با درجه API بزرگ‌تر از ۲۷ و مقدار آسفالتین کمتر از ۳٪ جرمی تمایل به تشکیل لجن اسیدی دارند درحالی‌که نفت‌های با درجه API کمتر از ۲۲ و محتوی آسفالتین بیش از ۴٪ جرمی، امولسیون فیلم سخت تشکیل می‌دهند و لجن در این موارد ایجاد نمی‌شود [۲۲]. 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 [۲۳-۲۶]. براساس پژوهش‌های پیشین، نفت خام حاوی آسفالتین با تمایل بیشتر به ترسیب، محتمل‌ترین گزینه از منظر سینتیکی برای تشکیل امولسیون پایدار است [۲۷]. نتایج آزمایش‌های سازگاری اسید-نفت سنتزی با استفاده از دو نمونه آسفالتین استخراج یافته از نفت‌های ایرانی تأیید 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 [۲۸].

این ترکیبات که به‌عنوان مواد فعال سطحی طبیعی نفت شناخته شده‌اند شامل آسفالتین، رزین، کریستال‌های واکس و نفتنیک اسیدها می‌باشند [۱۸]. به‌طور خلاصه، بخشی از نفت خام که در آروماتیک‌هایی مانند تولوئن یا زایلین حل می‌شود ولی در پارافین‌های راست‌زنجیر نظیر هپتان نامحلول است، آسفالتین نامیده می‌شود [۱۹]. از طرف دیگر، رزین، سنگین‌ترین و قطبی‌ترین بخش مالتن^۱ (نفت بدون آسفالتین) است که در ساختار خود هترو اتم (اکسیژن، نیتروژن و سولفور) دارد ولی فاقد هسته فلزی است [۲۰]. واکس شامل ترکیبات بلندزنجیر آلیفاتیک موجود در نفت است [۷]. ترکیبات با زنجیره کربنی بین ۱۰ تا 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 [۲۱]. مشخص شده است که نفت‌های سنگین به‌طور معمول حاوی ترکیبات اسیدی بیشتری نسبت به نفت خام‌های پارافینی هستند [۲۱]. با در نظر گرفتن چگالی و محتوی آسفالتین نفت خام، تمایل به تشکیل امولسیون

1. Maltene

طبق مطالعات سینتیکی، یکی از ساز و کارهای پایدارکننده 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 [۲۹]. ضخامت این لایه برای سیستم امولسیون آب و نفت در برخی مقالات بین ۵۰ تا ۹۰ nm گزارش شده است [۳۰]. در بین مواد فعال سطحی طبیعی نفت، آسفالتین به دلیل داشتن زنجیرهای آلیفاتیک، حلقه‌های متراکم آروماتیکی (هسته آروماتیکی)، پیچیده‌های گذرای آلی فلزی و هترواتم‌های مختلف، مهم‌ترین عامل پایداری امولسیون‌های نفتی معرفی شده است [۳۱ و ۳۲]. براساس پژوهش‌ها، آسفالتین با پایداری کلوئیدی بیشتر در توده نفت، فعالیت سطحی کمتری از خود نشان می‌دهد و امولسیون با پایداری ضعیف‌تری را نتیجه می‌دهد [۳۳]. از طرف دیگر، آسفالتین و رزین با مولکول‌های کوچک‌تر، فعالیت سطحی بیشتری دارند [۳۳]. گروهی از پژوهشگران با جداسازی بخش قطبی نفت، شامل آسفالتین، نشان دادند که نمونه‌های نفت مورد بررسی باقی‌مانده، توانایی تشکیل امولسیون پایدار را با آب ندارند [۳۴-۳۷]. براساس 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 [۳۸]. 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 [۳۹]. 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، به‌میزان محسوسی کاهش یافت [۴۰]. آنچه از مطالعات پیشین استنباط می‌شود این است که رزین با کمک به انحلال بهتر آسفالتین در فاز آلی و جایگزین کردن خودبه‌جای آسفالتین‌هایی که جذب سطح مشترک فازهای امولسیون شده‌اند، پایداری امولسیون را کاهش می‌دهد [۳۹ و ۴۱]. در مورد عملکرد واکس در پایداریسازی امولسیون می‌توان گفت که از یک سو، تشکیل کریستال‌های واکس در سطح مشترک باعث شکل‌گیری لایه پایدارکننده امولسیون می‌شود و از سوی دیگر، تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی از کریستال‌های واکس درون توده نفت منجر به ژلی و سخت‌تر شدن ساختار امولسیون می‌شود [۴۲-۴۴]. 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^۲ مشخص می‌شوند، در پایداریسازی امولسیون‌های آب-نفت نقش مهمی دارند زیرا انرژی برهم‌کنش آسفالتین‌ها در محیط اسیدی نفت افزایش می‌یابد [۴۵]. 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^۳ اهمیت بیشتری دارد و ارتباط معنا داری میان شاخص عدد اسیدی نفت و پایداری امولسیون تشخیص داده نشد [۴۶].

1. Steric Repulsion

2. Total Acid Number (TAN)

3. Total Base Number (TBN)

هم‌چنین، به‌شیوه آزمایشگاهی مشخص شده است که نفت خام با عدد بازی کل، شاخص ناپایداری کلوئیدی^۱ و نسبت آسفالتین به رزین بیشتر، و آروماتیسیته کمتر، تمایل بیشتری به تشکیل امولسیون پایدار اسید مصرف شده^۲-نفت دارد [۲۳]. 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 [۴۷]. براساس 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 [۴۸]. گزارش شده است که عدد اسیدی نفت ناشی از رزین و عدد بازی آن در نتیجه خصوصیات آسفالتین است [۴۸]. 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^۳) و نیز عدد قلیایی نفت می‌تواند درک اولیه‌ای به مهندسان بهره‌برداری برای تصمیم‌گیری در مورد چگونگی اجرای عملیات اسیدکاری بدهد.

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 [۴۹]. در این پدیده، مایسل‌های^۴ آسفالتین احاطه شده با رزین پس از تماس با محلول اسید شکسته می‌شوند و ساز و کارهای انحلال رزین و خنثی شدن بخش‌های بازی آسفالتین توسط یون‌های اسید، سرانجام منجر

به‌ترسیب آسفالتین به‌صورت لخته‌هایی نسبتاً مستحکم در سطح مشترک فازهای تشکیل‌دهنده امولسیون می‌گردد و از این طریق، پایداری نامطلوب امولسیون همراه با لجن خمیری و شبه-جامد ایجاد می‌شود [۵۰ و ۵۱]. 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 [۵۲]. گزارش شده است که امولسیون‌های به‌وجود آمده از اسید مصرف شده نسبت به اسید زنده^۵ دارای پایداری بیشتری هستند [۴۹]. علاوه‌بر 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^۶)، منجر به‌حمله به سیلیکا و سیلیکات‌ها می‌شود که استفاده از این اسید را برای سازندهای ماسه‌سنجی مناسب‌تر می‌کند [۲]. در دماهای بالا که ناسازگاری میان HCl با سنگ مخزن بیشتر می‌شود، استفاده از اسیدهای آلی نظیر فرمیک و استیک اسید پیشنهاد شده است [۵۳]. ترکیب‌های مختلفی از اسیدهای آلی و معدنی براساس نیاز در عملیات اسیدکاری استفاده می‌شود شامل هیدروکلریک اسید-استیک اسید، هیدروکلریک اسید-فرمیک اسید و فرمیک اسید-هیدروفلوئوریک اسید [۵۴]. قابلیت جدا شدن یون هیدروژن از اسید اولیه و رها شدن در محیط، تعیین‌کننده 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.

1. Colloidal Instability Index (CII)

2. Spent Acid

3. Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene

4. Micelle

5. Live Acid

6. Mud Acid

جدول ۱ ثابت تفکیک برخی از اسیدهای معدنی و آلی [۱۵]

نام اسید	ثابت تفکیک یونی اسید
هیدروکلریک اسید	$10 <$
کلرواستیک اسید	0.0015
فرمیک اسید	0.0002
استیک اسید	0.00018
پروپیونیک اسید	0.00013

عملیات pre-treatment tubing washing نیز محدوده غلظتی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm گزارش شده است [۶۰]. نتایج مطالعات پیرامون نقش یون فریک در پایداری امولسیون‌های اسید-نفت نشان داده است که ترکیبات پیچیده‌های گذرا آلی فلزی پایداری از کاتیون‌های فریک و گروه‌های قطبی آسفالتین موجود در نفت تشکیل شدند [۶۱]. با مطالعه دقیق‌تر سطح مشترک فازهای اسید و نفت، مشخص شد که آسفالتین‌های دارای مقادیر زیادی از هترو اتم‌های اکسیژن و سولفور به‌همراه فلزات در این بخش غنی شده‌اند درحالی‌که رزین وجود نداشت. لازم به‌ذکر است که غلظت ۱۰۰ ppm یون فریک به‌عنوان آستانه پایداری شدن امولسیون و تشکیل لجن تشخیص داده شده است [۴۹]. این درحالی 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 [۶۲]. در مورد نقش یون فریک در تشکیل لایه لجنی و پایداری کننده امولسیون اسید-نفت به دو رویکرد اشاره شده است [۶۳ و ۶۴]:



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

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 [۵۵]. سیتریک اسید ($C_6H_8O_7$) که اسید آلی دانه‌سفید 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 [۲، ۵۶، ۵۷]. سولفامیک اسید (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 $160^\circ F$ کاربرد دارد [۵۸]. اسیدهای کریستالی یا پودری^۱، ضعیف هستند و حمل و نقل آن‌ها به‌دلیل پودری بودن، آسان است و حلالیت بالایی در آب دارند. به‌دلیل تجزیه حرارتی، استفاده از این اسیدها در دمای بیش از $160^\circ F$ مناسب نیست [۵۹]. در مواردی که هدف، افزایش عمق نفوذ اسید تزریقی در سازند و کنترل واکنش شدید HCl با سنگ است، از اسیدهای مخلوطی^۲، امولسیونی^۳ و کند کار^۴ استفاده می‌شود که در بخش‌های آتی به‌تفصیل معرفی شده‌اند.

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

1. Powdered Acid
2. Hybrid/Mixed Acid
3. Emulsified Acid
4. Retarder Acid

بر راندمان اسیدکاری برای حذف آسیب سازندی موجود اثر می‌گذارد و سینتیک واکنش‌های اسید با مواد معدنی موجود در سنگ مخزن بسیار به دما حساس است [۷۱]. در دمای بالا، واکنش میان HCl با سنگ مخزن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد [۱۴ و ۷۲] درحالی‌که واکنش اسید با سنگ کربناته گرمازا است و در این حالت انتظار می‌رود که دما باعث کنترل سرعت واکنش شود [۲]. گزارش شده است که تا دمای حدود °F ۲۵۰، سرعت واکنش کلسیت با HCl نسبت به دولومیت حدود ۱۰ برابر بیشتر است و این اختلاف سرعت با افزایش دما، کاهش می‌یابد تا جایی‌که در دمای °F ۳۵۰، سرعت واکنش هر دو یکسان می‌شود [۷۳]. از طرفی اثر تشدیدکننده دما بر ترسیب آهن در سنگ مخزن گزارش شده است [۷۴]. 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 [۲ و ۷۵]. از طرف دیگر، دما و فشار می‌توانند بر پراکندگی کلئیدی آسفالتین در نفت و ناپایداری بیشتر آن که زمینه‌ساز تشکیل رسوبات آسفالتینی است، اثر نامطلوب بگذارد [۷۶].

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 [۷۷]. براساس نتایج آزمایشگاهی، رسوب آهن به‌مقدار قابل توجهی در سطح مغزه و سطوح داخلی حفره‌ها که محل تماس اسید و سنگ بوده است، شدیدتر تشخیص داده شده است [۷۴].

۱) یون آهن پس از انتقال یافتن از اسید به‌درون 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) پیچیده‌های گذرای 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 افزایش ضد لجن صورت بگیرد [۶۵].

طبق گزارش‌ها، انتقال یافتن اسیدهای لوویس به‌درون توده نفت در تشکیل لجن بسیار مهم است پس انحلال نسبتاً بالای پیچیده‌های گذرای فریک کلراید در نفت در شرایط اسیدی منجر به تشدید لجن می‌شود [۶۶]. البته تئوری پلیمریزاسیون در ساز و کار 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 [۶۷]. پس از آن، تشکیل لجن براساس تئوری لخته شدن توسط انجام آزمایش‌هایی به اثبات رسید [۶۸]. در ادامه، به‌وجود ارتباط میان مقدار لجن تشکیل شده با اسیدیته فاز آبی و عدد بازی نفت اشاره شد [۶۹]. 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 [۷۰].

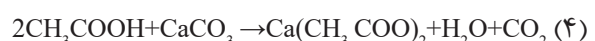
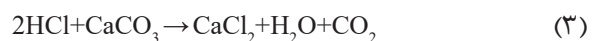
دما و فشار

مطالعات نشان داده است که دمای محیط کاملاً

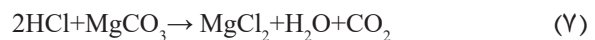
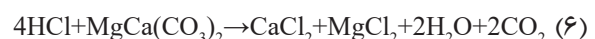
متداول آسفالتین در نظر گرفت [۱] که این تفاوت‌ها در شکل گرفتن در اثر برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی و انحلال مجدد قابل تشخیص است [۲۲]. تشکیل شدن لجن اسیدی در سطح مشترک فازهای اسید و نفت از طریق انجام آزمایش‌های دینامیک در محیط میکرومدل شیشه‌ای و نیز بررسی میکروسکوپی برهم‌کنش‌های میان یک قطره اسید در تماس با نفت روی تیغه شیشه‌ای میکروسکوپی گزارش شده است [۸۴]. براساس 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 قابل‌توجه نوع و غلظت اسید بر تشکیل لجن تأیید شد. پدیده تشکیل لجن وابسته به نوع، ترکیبات تشکیل‌دهنده نفت و خصوصیات آن می‌باشد. بررسی‌های آزمایشگاهی پیرامون نفت‌های سنتزی متشکل از آسفالتین و نسبت‌های مختلف تولوئن به هپتان نشان داد که نمونه پارافینی (درصد بیشتر هپتان) تمایل بیشتری به تشکیل لجن اسیدی داشتند [۸۵]. این موضوع به خاصیت انحلال‌پذیری مولکول‌های آسفالتین در آروماتیک‌ها (نظیر تولوئن) و ترسیب‌پذیری در پارافین‌ها یا هیدروکربن‌های اشباع (نظیر هپتان) باز می‌گردد. به بیان دیگر، با افزایش نسبت هپتان به تولوئن در نفت سنتزی، تمایل مولکول‌های آسفالتین به خروج از محیط نفت سنتزی و برهم‌کنش با یون‌های اسید و در نتیجه، احتمال تشکیل لجن اسیدی افزایش می‌یابد. به‌منظور یافتن ارتباط میان احتمال تشکیل لجن اسیدی و نوع نفت خام (براساس نسبت‌های آسفالتین به رزین و ترکیبات اشباع به آروماتیکی تشکیل‌دهنده نفت)، یک مدل هوش مصنوعی به‌همراه بانک داده‌ای از نتایج آزمایشگاهی سازگاری اسید و شش نمونه نفت خام به‌کار گرفته شد [۸۶].

سازندهای کربناته عمدتاً از کلسیت و دولومیت و سازندهای ماسه‌سنگی، از سیلیکات و کوارتز بالا تشکیل شده‌اند. وجود درصد پایینی 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 [۷۸]. 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 [۷۹-۸۲].

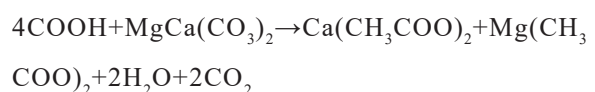
واکنش‌های مربوط به کلسیت با اسیدهای مختلف:



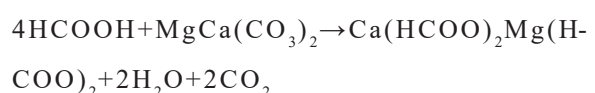
واکنش‌های مربوط به دولومیت با اسیدهای مختلف:



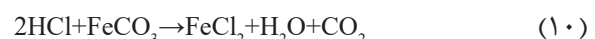
(۸)



(۹)



واکنش سیدریت^۱ با HCl:



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 [۸۳]. با این حال، لجن را باید متفاوت از رسوب مرسوم و

یون فریک نسبت به یون فروس ثابت گردید [۲۲]. مقایسه آزمایشگاهی آسیب‌های 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 [۴۹]. در واقع، کلسیم کلراید ناشی از واکنش اسید با سنگ و نیز کلریدهای فلزی باعث افزایش ترسیب آسفالتین و شدت یافتن تشکیل لجن می‌گردند [۵۱]. پیشنهاد شده است که برای کاهش تشکیل لجن، حلال مناسبی برای پیش‌تزریق انتخاب شود؛ با استفاده از اسیدهای آلی، قدرت اسید تزریقی محدود شود؛ یون آهن کنترل گردد و استفاده از افزایش‌ها به‌گونه‌ای صحیح تنظیم شود [۲۲].

بررسی راه‌کارهای بهبود عملیات اسیدکاری عملیات پیش و پس‌تزریق (ثست و شو)

سیالات مورد استفاده در عملیات پیش‌تزریق اسید می‌توانند با کاهش کشش سطحی از طریق به‌عقب راندن سیال سازندی قبل از تماس پیدا کردن اسید تزریقی به سازند و نیز تغییر دادن خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست در ناحیه نزدیک به ستون چاه، از برهم‌کنش‌های نامطلوب اسید و سیال سازندی جلوگیری نمایند و مانع تشکیل امولسیون پایدار در محیط متخلخل شوند. توانایی انجام این وظایف توسط سیال پیش‌تزریق در برخی از پژوهش‌های پیشین مورد توجه قرار گرفته است [۸۸]. از طرف دیگر، حلال مناسب در این مرحله می‌تواند باعث کاهش یافتن آسفالتین در دسترس برای تشکیل لجن شود [۸۹]. پیش‌تزریق آمونیوم کلراید ۵۰٪ وزنی در یک میدان ماسه‌سنگی در عربستان توسط شرکت آرامکو موفقیت‌آمیز گزارش شد و یون‌های سدیم و پتاسیم با جدا شدن از کانی‌های رسی و فلدسپار، از دهانه چاه دور شدند و تماس آن‌ها با اسید به حداقل رسید [۹۰].

خطای پیش‌بینی‌های حاصل از این مدل برای محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ وزنی بدون هیچ‌گونه افزایش شیمیایی در حدود ۱۰٪ گزارش شده است که نشان‌دهنده قابلیت پیش‌بینی تشکیل لجن توسط هوش مصنوعی است درحالی‌که نتایج به‌دست آمده قابل تعمیم به محلول‌های اسیدی و نمونه‌های نفت خام متفاوت نبود. استفاده از مدل‌های یادگیری ماشین برای تعیین درجه اهمیت و اثرگذاری عوامل مختلف بر تشکیل لجن اسیدی با استفاده از ۱۹۹ مجموعه داده آزمایشگاهی مربوط به هفت نمونه نفت مختلف نشان داد که به‌ترتیب نزولی، غلظت یون فریک، عامل ضد امولسیون، عامل کاهنده یون فریک، عامل ضد لجن، گرانیروی 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 [۸۷]. بالا بودن API نفت در حدود ۲۷ در یکی از مخازن کربناته جنوب ایران و تشکیل لجن آسفالتینی به‌عنوان یکی از علل بازدهی کم اسیدکاری در مخزن مذکور معرفی شده است [۷۸]. با هدف تخمین میزان ترسیب آسفالتین و تشکیل لجن آسفالتینی ناشی از عملیات اسیدکاری براساس نوع و قدرت اسید، سیال پیش‌تزریق، افزایش‌های کنترل‌کننده یون آهن، غلظت یون‌های آهن، غلظت افزایش‌دهنده حلال دوگانه^۱، نوع عامل بازدارنده خوردگی و نوع ماده فعال سطحی به‌کار رفته، یک برنامه رایانه‌ای مختص نفت‌های سبک با محتوی کم C_7^+ طراحی گردید [۱]. براساس نتایج این پژوهش که به‌کمک داده‌های ۲۳۱ نمونه نفت خام از ۱۷ سازند در کانادا، تگزاس، آلاسکا، کالیفرنیا، لوئیزیانا و می‌سی‌سی‌پی انجام گرفته است، آستانه شدت یافتن تشکیل لجن برای هیدروکلریک اسید، ۱۵٪ جرمی و برای هیدروفلوئوریک اسید در مخلوط با آن، ۳٪ جرمی تشخیص داده شد. همچنین، یون آهن منجر به افزایش تشکیل لجن شد و اثر شدیدتر

می‌شوند، در محیط آبی یونیزه می‌شوند و بار مثبت به‌دست می‌آورند.

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 پاک‌کننده 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 ساز و کار 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٪ 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 [۱۰۰]. 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 [۸۰].

به‌کار بردن حلال زائیلن قبل و پس از اسیدکاری چاه‌های نفت و گاز ایران نشان داده است که سازند نفت‌دوست می‌شود [۹۱]. براساس پژوهش‌ها، برای جلوگیری از ترسیب یافتن آهن که معمولاً در pH بالاتر از ۲ اتفاق می‌افتد، می‌بایست عملیات شست و شو در مخازن آهنی و دولومیتی، به فاصله کمتر از یک ساعت پس از پایان عملیات اسیدکاری صورت بگیرد [۷۸].

استفاده از افزایش‌های شیمیایی در اسید تزریقی

براساس تحقیقات و عملیات صنعتی، استفاده از انواع افزایش‌های شیمیایی به‌منظور کنترل شرایط عملیات و ممانعت از وقوع پدیده‌های نامطلوب بسیار مرسوم است. در بسیاری از تحقیقات مربوط به حوزه اسیدکاری، تلاش فراوانی صورت گرفته است تا اثر بخشی افزایش‌ها در جلوگیری از پایدار شدن امولسیون و تشکیل لجن اسیدی کمی‌سازی شود و شرایط بهینه تزریق افزایش به‌محلول اسید معین گردد [۴۹]. راهکار متداولی که در حال حاضر برای غلبه بر تشکیل امولسیون پایدار و لجن اسیدی به‌کار می‌رود، استفاده از افزایش‌های ضد امولسیون، ضد لجن و کاهنده یون آهن است [۵۱]. در واقع، این افزایش‌ها می‌بایست با جلوگیری از خوردگی بیش از حد، مانع تشکیل امولسیون، رسوبات لجن و رسوب آهن شوند و پاک‌سازی ناحیه اسیدکاری شده بهبود داده شود [۹۲]. افزایش ضد لجن، یک ماده با خاصیت فعالیت سطحی است که با جذب رقابتی در سطح مشترک فازهای اسید و نفت، لایه‌ای را ایجاد می‌کند که مانع از تجمع رسوبات در سطح مشترک و تماس یافتن با اسید شود و سرانجام، لخته‌هایی از لجن ایجاد می‌شود که نسبت به اندازه حفرات سازند کوچک‌تر است و آسیب سازندی شدیدی حاصل نمی‌شود [۹۳ و ۹۴]. این افزایش‌ها در حالت کلی و بسته به ساختار شیمیایی به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند [۹۵-۹۹]:

۱. کاتیونی: این مواد که متشکل از زنجیرهای طولانی آمین هستند و به‌طور عمده در اسید حل

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 افزایش‌ها کاهنده یون آهن در کنار سایر افزایش‌ها ضروری است [۱۰۴]. نتایج آزمایش‌های سازگاری اسید-نفت برای هفت نمونه نفت خام ایرانی از میادین اهواز، منصوری و آب‌تیمور نشان داد که حضور افزایش کنترل‌کننده یون آهن در کنار افزایش‌های 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٪ جدایش فازی رخ داده است [۲۵].

گزارش شده است که افزایش‌های کنترل‌کننده یون آهن نظیر سیتریک اسید، EDTA^۱ و NTA^۲ و نیز استفاده بیش از ۵٪ افزایش حلال دوگانه منجر به افزایش تشکیل لجن شد [۱]. در گزارش‌های دیگر به واکنش میان یون‌های آهن موجود در اسید و برخی افزایش‌های شیمیایی اشاره شده است که منجر به تشکیل لجن در مواردی که در غیاب افزایش‌ها، مشکل حاد لجن نداشته‌اند، شده است [۱۰۵]. به‌عنوان نمونه، یون‌های آهن با مواد فعال سطحی ethoxylate پیچیده‌های گذرای 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 افزایش ضدلجن شده است درحالی‌که در غیاب یون‌های آهن، این افزایش 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.

بررسی‌های آزمایشگاهی برروی کارآیی 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 [۱۰۱]. طبق یکی از پژوهش‌های اخیر، استفاده از یک سورفکتانت زیستی دوست‌دار محیط‌زیست به‌جای افزایش‌های ضد لجن مرسوم، به نتایج تئوری و آزمایشگاهی بهتری در مقابله با تشکیل لجن منجر شد [۱۰۲]. 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 [۱۰۱]. 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 [۱۰۳]. درحالی‌که استفاده از این افزایش‌ها به‌صورت مرکب موفقیت‌آمیز بود و تشکیل لجن از حدود ۲۵۰ و ۲۰۰٪ 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

1. Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid
2. Nitrilo Triacetic Acid

از طرف دیگر، مشخص شده است که افزایش‌های شیمیایی دیگر نظیر ضد خوردگی، کنترل‌کننده یون آهن و معلق نگه‌دارنده با این که برای اهدافی غیر از ممانعت از تشکیل امولسیون و لجن استفاده می‌شوند، در شرایط آزمایشگاهی مختلف ممکن است از خود فعالیت سطحی نشان‌دهند و زمینه‌ساز تشکیل لجن شوند [۲۴]. استفاده از یک نوع افزایش پلیمری ضد لجن در آزمایش‌های سازگاری نمونه نفت‌های میدین رام و دارخوین ایران نشان داد که این افزایش برای نمونه نفت سبک کارآمد بود اما در مورد نفت سنگین عملکرد مطلوبی نداشت و تغییر نوع افزایش یا طراحی پلیمر متفاوت، الزامی است [۱۰۶]. از یک سو توصیه شده است که استفاده از افزایش به‌جای بررسی مخزن-محور می‌بایست چاه‌محور باشد و از طرف دیگر، اصرار بر استفاده بیش از حد افزایش‌ها و تمرکز بر به‌کار 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 افزایش‌ها می‌باشد. در واقع، هرگز احتمال تشکیل لجن با استفاده از انواع افزایش‌ها به صفر نمی‌رسد و لازم است از سایر روش‌های پیش‌گیرانه هم استفاده گردد [۱۰۳].

مخلوط کردن HCl با اسیدهای ضعیف (اسید مخلوطی)

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٪ وزنی، مناسب‌ترین حالت برای این مورد بود اما انتخاب غلظت باید با توجه به شرایط چاه و مخزن صورت بگیرد [۱۲]. 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. نسبت جرمی HCl به HF به‌مقدار ۹ به ۱ مرسوم بود اما پژوهش‌های آتی نشان داد که به‌منظور کاهش تشکیل رسوبات هیدرات سیلیکات در یک مخزن ماسه‌سنگی گازی در دمای بالا نسبت بهینه آن‌ها، ۱۲ به ۳ است [۱۵]. علاوه‌بر 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 به‌دلیل تفکیک یونی ضعیف‌تر از HCl، خوردگی و تمایل کمتری به تشکیل لجن اسید-نفت، حتی در نفت‌های با محتوای آسفالتین بالا دارند [۱۰۷]. به‌همین دلیل، خوردگی تجهیزات در تماس با اسیدهای آلی نظیر آمینو پلی کربوکسیلیک اسید^۱ کاهش و عمر مفید آن‌ها افزایش می‌یابد [۱۰۸]. 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 پیچیده‌های گذرای پایداری در می‌آورند و از این طریق، واکنش اسید را محدود می‌نمایند [۱۰۹]. استفاده از اسیدهای آلی به فرایندهای لایه شکافی در سازند آهکی Ma-raca در دریاچه Maracaibo در ونزوئلا برمی‌گردد که با این که بهینه‌سازی نشده بود اما موفقیت‌آمیز گزارش شده بود [۱۱۰]. 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.

1. Amino Poly-Carboxylic acids (APC)

استفاده از اسیدهای امولسیون

استفاده از سیستم اسید امولسیونی توجه بیشتری را به‌خود جلب کرده است. اسید امولسیونی، یک سیستم دربرگیرنده دو مایع امتزاج‌ناپذیر است که اسید با حجم بیشتر در نقش فاز درونی و فاز آلی با مقدار کمتر در نقش پوشش و به‌عنوان فاز بیرونی می‌باشد که توسط ماده فعال‌سطحی مناسبی پایدار شده است. فاز آلی همانند یک مانع، واکنش اسید را با سنگ کنترل و محدود می‌کند [۱۱۸-۱۲۰]. اولین تلاش‌ها برای به‌تأخیر انداختن فعالیت HCl بر می‌گردد که مشاهده شد مواد فعال‌سطحی آنیونی به‌طور مطلوبی واکنش اسید را با سنگ کاهش دادند اما مواد فعال‌سطحی کاتیونی و نیز خنثی چنین قابلیت‌هایی از خود نشان ندادند [۱۲۱]. همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، جزء اصلی این سیستم‌ها، هیدروکلریک اسید ۱۵٪ وزنی می‌باشد و یک ماده هیدروکربنی به‌عنوان فاز بیرونی اسید امولسیونی به‌کار می‌رود. براساس گزارش‌ها، گازوئیل یا دیزل مرسوم‌ترین ماده آلی به‌دلیل در دسترس بودن و قیمت مناسب‌تر به‌کار می‌رود [۱۲۲ و ۱۲۳]. هم‌چنین، مواد آروماتیکی، نفت سفید^۱ و هیدروکربن‌های پالایش شده یا مخلوطی از آن‌ها قابل استفاده به‌عنوان فاز بیرونی اسید امولسیونی هستند [۱۲۴]. براساس مطالعات آزمایشگاهی و میدانی، اسید امولسیونی در بهبود ارتقای تخلخل و تراوایی سازند کربناتی موفق بوده و مشکلات خوردگی را کاهش داده است [۱۲۵-۱۲۷]. مطالعه اثربخشی افزایه‌کننده کار امولسیونی بر روی یک نمونه مغزه از سازند بنگستان میدان اهواز نشان داده است که دما با کاهش پایداری و گرانیروی اسید امولسیونی و نیز افزایش شدت فعالیت اسید، تأثیر نامطلوبی بر کارایی این سیستم دارد [۱۲۸]. هم‌چنین، استفاده از هیدروکلریک اسید ۱۵٪ وزنی نسبت به غلظت ۲۸٪ مورد ترجیح است.

نمونه موفقیت‌آمیز آن توسط شرکت‌های هالیرتون 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 افزایه‌های ضد خوردگی، ضد لجن و ضد امولسیون، و سازگاری بالاتر اسید با سنگ مخزن و در نتیجه، کاهش آسیب سازندی اشاره شد [۱۱۱]. بیش از این، موفقیت عملیات اسیدکاری با استفاده از فرمیک اسید برای کند نمودن واکنش HCl در دمای °F ۲۵۰ با مغزه‌های سنگ آهکی اعلام شده است [۱۱۲]. هم‌چنین، اشاره شده است که از مشتقات اسید سولفونیک به‌همراه سایر مواد شیمیایی در اسیدکاری مخازن کربناته استفاده شده است [۱۱۳-۱۱۵]. 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 [۱۱۶]. هم‌چنین، تورم رس و مهاجرت ذرات ریز سازندی به‌دنبال نرخ تفکیک یونی کم آن، منجر به نیاز به مقادیر اضافی از افزایه‌های شیمیایی می‌شود. یکی از مشکلات کاربرد اسیدهای آلی، کافی نبودن مطالعات و در اختیار نبودن مدل دقیقی برای واکنش آن‌ها با سنگ است به‌طوری‌که براساس گزارش‌ها، مبنای کار بیشتر نرم‌افزارهای تجاری، HCl است که مطالعات فراوانی روی آن انجام گرفته است و برای واکنش‌های آن، مدل ارائه شده است [۱۱۰]. البته سینتیک واکنش کلسیت با استیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱۷]. 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 رهاسازی یون هیدروژن با سنگ کربناته واکنش می‌دهد، نه EDTA که با کلسیم ترکیب می‌شود، ارائه و با آزمایش‌های دیسک چرخان نیز اعتبارسنجی شده است [۱۱۰].

1. Kerosene

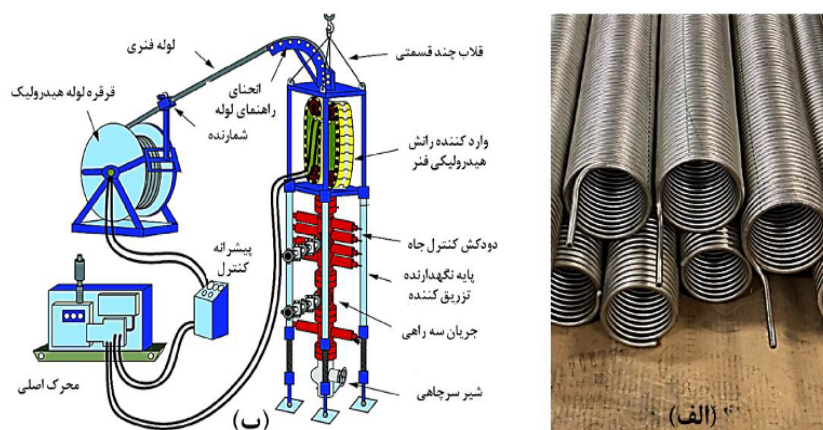
زیرا غلظت بالاتر اسید منجر به انحلال بیش از حد مغزه می‌شود و این اسید نباید به‌تنهایی مورد استفاده قرار بگیرد. اسید امولسیون برای سازند کربناتی مناسب است اما تحقیقات پیرامون انواع اسید امولسیونی شامل HF ، HCl ، H_3PO_4 ، فرمیک اسید، استیک اسید همراه با ماده فعال سطحی کاتیونی CTAB، دیزل و نفت دور ریز بر سازند ماسه‌سنگی نشان داد که سیستم‌های مذکور تا ۶ ساعت پایداری خود را حفظ نمودند و توزیع اندازه قطرات آن‌ها تغییر محسوسی نداشت [۱۲۹]. نتایج نشان داد که به‌جز ترکیب HF و H_3PO_4 ، تداخل تراوایی مغزه ماسه‌سنگی 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 ماسه‌سنگی نیز پتانسیل خوبی دارد اما غلظت بهینه HCl به HF به مقدار ۹ به ۳٪ وزنی به‌دست آمد [۱۳۰]. گراندروی بالای اسیده‌های امولسیونی و عدم پمپاژ با نرخ زیاد، از جمله مشکلات همراه با این سیستم است [۱۱۶].

انحراف اسید تزریق شده

HCl به‌طور طبیعی تمایل دارد که مسیر با کم‌ترین مقاومت در برابر جریان را در محیط متخلخل انتخاب کند و همین موضوع باعث می‌شود تا عملیات اسیدکاری به‌طور 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 می‌کند. مهندسان مخزن برای رفع این مشکل، به روش‌های انحراف جریان سیال رو می‌آورند که این روش‌ها در حالت کلی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند [۱۱]. با این‌که روش‌های 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 هیچ‌گونه کنترلی وجود ندارد [۱۳۱]. از 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 [۱۳۲]. 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 [۱۳۲]. 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 [۱۳۳]. 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 علاوه‌بر هزینه بیشتر، لایه‌های با تراوایی کمتر را پوشش نمی‌دهد. روش دیگر، استفاده از لوله‌های فتری 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.

1. Ball Sealer
2. Collagen



شکل ۲ لوله‌های فنری منحرف کننده اسید: (الف) لوله‌های فنری، و (ب) شماتیکی از اجزای واحد هیدرولیکی لوله‌های فنری [۱۳۴]

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 گرانیروی 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 گرانیروی اسید به کار گرفته شود. ایده طراحی اسیدهای ژل شونده و فوم از همین موضوع نشأت می‌گیرد. در اسیدهای ژل شونده درجا^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 به واسطه واکنش cross-linker به هم اتصال یابند و گرانیروی 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 گرانیروی سیال کاهش می‌یابد [۱۳۶ و ۱۳۷].

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 [۱۳۲]. 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 به وجود آمده از این کیک، اسید را به سمت 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 به وجود می‌آید [۱۳۲]. 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 گزارش شده است [۱۳۵]. 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 به صرفه تری دارد [۱۳۲]. براساس گزارش‌ها، مخلوطی از بنزوئیک اسید و سنگ نمک، کارایی مؤثرتری از خود نشان داده‌اند.

به عنوان نمونه ای از کاربرد مواد پلیمری به منظور انحراف جریان می توان به استفاده از پلیمرهای پلی آکریلامید^۱ و پلی ساکارید (زانتان) در پژوهشی بر روی نمونه سنگ های سازند کربناته در مخازن عربستان اشاره کرد [۱۳۸]. در پژوهش مذکور، اثر دما، نرخ برش، شوری و غلظت اسید بر گرانیروی محلول های پلیمر-اسید به عنوان نماینده سازگاری اسید با پلیمر مطالعه شد و نتایج حاکی از آن بود که PAA بی تأثیر است اما پلی ساکارید، گرانیروی محلول را در حین کاهش غلظت اسید، افزایش داد. در پژوهشی دیگر، استفاده هم زمان پلیمر در اسید امولسیون با غلظت اسید، گرانیروی اسید به منظور انحراف جریان و نیز به تأخیر انداختن واکنش اسید با سنگ به واسطه امولسیون شدن اسید در ۳۰٪ حجمی گازوئیل شد [۱۳۹]. مشاهدات نشان داد که اندازه قطرات اسید امولسیونی به دلیل 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 می گردد. رسوب این مواد در محیط متخلخل، آسیب سازندی دیگری را به همراه دارد و از طرف دیگر، احتمال تشکیل یک امولسیون پایدار اسید-نفت نیز شدت می یابد [۱۳۲]. برای غلبه بر این مشکل، مواد فعال سطحی ویسکوالاستیک به کار گرفته می شوند که در پایان عملیات اسیدکاری اصلی، به خوبی تمیز می شوند و باقی مانده ای در محیط متخلخل باقی نمی گذارند [۱۴۰]. این روش به اسید انحرافی ویسکوالاستیک ۲ یا اسید هوشمند نیز معروف است و یک اسید بدون پلیمر با خاصیت خود انحرافی می باشد که بدون آسیب رساندن به سازند، منجر به پوشش بهتر ناحیه تحت اسیدکاری می شود [۱۱]. در حین واکنش اسید با سازند کربناته، pH افزایش می یابد و غلظت یون های کلسیم و منیزیم بیشتر

می شود. در این شرایط، اتصالات طناب مانندی بین مولکول های ماده فعال سطحی ایجاد می شود که گرانیروی را ارتقا می دهد و یک سد با گرانیروی بالا شکل می گیرد. در ادامه و پس از تماس با مواد هیدروکربنی در سازند، افزایش حلال دوگانه و عوامل شکننده داخلی باعث کاهش گرانیروی می شوند [۱۴۱]. این روش در آسیا و به طور خاص در منطقه خاورمیانه برای انگیزش ماتریس و اسیدکاری انحرافی در چاه های افقی و عمودی نفت و گاز و نیز ایجاد شکاف در آن ها بسیار مورد استفاده قرار می گیرد [۱۱]. آن چه که اثر مخربی بر عملکرد این مواد دارد، حضور سایر افزایش های اسیدکاری و یون آهن است که براساس گزارش ها، جدایش فازی و رسوب ماده فعالی سطحی ویسکوالاستیک در حضور یون آهن شدیدتر می شود و ویژگی های رئولوژیکی آن را دچار نقص می کند [۱۴۲ و ۱۴۳].

در این میان، افزایش کاهنده یون آهن با تبدیل یون های فریک به یون های فروس، از رسوب یافتن آن در pH بالا و نزدیک به شرایط خنثی جلوگیری می کند که همین یون های فروس در دماهای بالاتر از ۱۸۰ °F منجر به افزایش گرانیروی و انحراف جریان می شوند. از طرف دیگر، یون فریک مصرف می شود و با مواد فعال سطحی، ترکیبات شیمیایی نامطلوب تشکیل نمی دهد؛ پس خواص محلول اسید تزریقی حفظ می شود. نتایج پژوهش های آزمایشگاهی مرتبط نشان داده است که اثر مخرب یون فریک تا غلظت های ۵۰۰ ppm توسط ۱٪ حجمی از افزایش کاهنده یون آهن قابل مهار است و در غلظت ۱۰۰۰ ppm و بالاتر یون فریک که گرانیروی اسید را کاهش می دهد، می توان با تنظیم مناسب غلظت این افزایش، عملکرد منحرف کننده ویسکوالاستیک را حفظ نمود [۱۴۴].

1. PAA

2. Viscoelastic Diverting Acid (VDA)

نیتروژن به محلول اسید، عملیاتی شد و کاهش سرعت واکنش اسید با سنگ حاصل شد [۱۴۵]. سیستم مذکور به‌صورت یک امولسیون سه‌فازی از حباب‌های گاز نیتروژن و قطرات اسید پراکنده شده در توده نفت بود که سطح انرژی بالاتر حباب‌های 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 [۱۳۲].

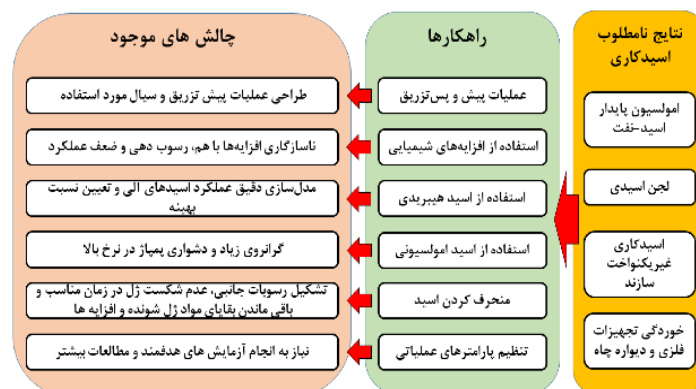
تنظیم صحیح پارامترهای عملیات اسیدکاری

گزارش‌های علمی نشان می‌دهد که حدود ۳۰٪ از عملیات اسیدکاری انجام شده توسط شرکت Arco در ایالات متحده آمریکا به‌دلیل طراحی و روش ناصحیح عملیات و استفاده از سیال نامناسب با شکست مواجه شده است [۱۴۶]. براساس بررسی‌های 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 آزمایش‌های سازگاری و بطری^۱، پارامترهای قابل تنظیم مربوط به عملیات اسیدکاری به‌گونه‌ای انتخاب و تنظیم شوند که کم‌ترین احتمال پایداری شدن امولسیون اسید-نفت و به‌حداقل رساندن تشکیل لجن اسیدی اتفاق بیفتد [۲۶ و ۱۴۷]. به‌شيوه 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 می‌تواند منجر به کاهش شدید پایداری امولسیون حاصل شود و از طرف دیگر، ممانعت از ورود یون فریک به اسید تزریقی، اهمیت به‌سزایی در جلوگیری از تشدید آسیب‌های سازندی دارد [۲۳]. مجموعه راه‌کارهای معرفی شده و چالش‌های موجود برای هر یک به‌طور خلاصه در شکل ۳ نمایش داده و جمع‌بندی شده است.

سیستم اسیدی دیگری با گرانیروی 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٪ وزنی، با مغزه کلسیتی و دولومیتی واکنش داد [۱۱۶]. سیستم مذکور دارای پایداری گرمایی بالا و نرخ خوردگی کمتری بود. برخی از اسیدهای آلی مانند لاکتیک اسید نیز می‌توانند نقش منحرف‌کننده جریان را ایفا کنند و پس از این که 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 [۱۳۲]. توصیه شده است که استفاده از اسیدهای امولسیونی و ژلی به‌دلیل گرانیروی و کشش سطحی بالا در عملیات اسیدکاری ماتریس محدود شود [۸۰]. در واقع، ضروری است که براساس اطلاعاتی که از بررسی‌های اولیه نوع و شدت آسیب سازند در نزدیکی دیواره چاه، جنس سازند و ضریب شکست سنگ به‌دست آمده است، نوع اسید و شرایط عملیات اسیدکاری مشخص گردد [۸۰]. هم‌چنین، پیشنهاد شده است که با تزریق مقدار زیادی آب در نقش پیش شوینده، لوله‌ها خنک شوند و با کاهش دما، نرخ خوردگی تجهیزات فلزی نیز تقلیل یابد [۸۰]. 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 به‌منظور انحراف جریان به‌کار گرفته شده است [۱۳۲]. افزودن گاز به اسید در حضور ماده فعال سطحی مناسب باعث تشکیل کف می‌شود و تزریق آن به‌طور متناوب با اسید به‌صورت اسلاگ^۱ منجر به تنش بیشتر در محیط متخلخل و تولید کف بیشتر می‌شود و مقاومت جریان یافتن سیال را افزایش می‌دهد. این روش در اسیدکاری سازند آهکی شعیبا در شمال عمان با تزریق گاز

1. Slug

2. Bottle Test



شکل ۳ راه کارهای اجرا شده در عملیات اسیدکاری برای غلبه بر نتایج نامطلوب آن و چالش‌های موجود

نتیجه‌گیری

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، راه کارهای 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 مخلوطی 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

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 پژوهش‌های قبل، دستورالعمل قدیمی RP-42 به عنوان روش استاندارد به کار گرفته شده بود اما مطالعه دقیق‌تر 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 آزمایش‌های پایداری امولسیون و تشکیل لجن، لحاظ نمودن اثر یون فریک، توجه به اندازه حفرات توری جداکننده لجن، نوع سیالات مناسب برای جدا کردن لجن از مواد دیگر و نیز در نظر گرفتن آزمایش‌های تکمیلی با استفاده از میکرومدل، تصویربرداری میکروسکوپی و آزمایش‌های مغزه می‌توان عدم قطعیت نتایج آزمایش‌های سازگاری اسید و نفت را کاهش و تعمیم‌پذیری و مقایسه شوندگی آن‌ها را افزایش داد [۱۴۸].

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.

رساندن استفاده از مواد شیمیایی جانبی نظیر افزایش‌های شیمیایی و پلیمرهای مختلف به‌منظور بهینه‌سازی عملیات اسیدکاری می‌تواند به نتایج مفید و کاربردی منجر شود و هزینه‌های عملیات را نیز کاهش دهد.

است اما مشکل تشکیل برخی رسوبات جانبی، عدم شکست ژل و کاهش به موقع گرانشی سیال در pH بالا، و باقی‌ماندن بقایای مواد ژل شونده و افزایش‌های مربوط به آن درون سازند، هم‌چنان حل نشده باقی‌مانده است. در این میان، تلاش برای کنترل پارامترهای میدانی در کنار به حداقل

مراجع

[1]. 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.

[۲]. عزیزی، ع. و عزیزی، ع. (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.

[3]. Leal-Calderon, F., Schmitt, V., & Bibette J. Emulsion science: basic principles. Springer Science & Business Media; 2007.

[4]. Schramm, L. L. (1992). Fundamentals and applications in the petroleum Industry. Adv. Chem, 231, 3-24.

[5]. Sjöblom J. Encyclopedic handbook of emulsion technology. CRC Press; 2001.

[6]. Chen, G., & Tao, D. (2005). An experimental study of stability of oil-water emulsion. Fuel processing technology, 86(5), 499-508. doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.010.

[7]. Fingas, M. (1996). Water-in-oil emulsion formation: a review of physics and mathematical modelling. Oceanographic Literature Review, 4(43), 416. doi.org/10.1016/1353-2561(95)94483-Z.

[8]. Lim, J. S., Wong, S. F., Law, M. C., Samyudia, Y., & Dol, 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.

[9]. Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., & Tennyson, E. (1993). The physics and chemistry of emulsions. Environment Canada and Consultchem, Ottawa, Canada and US Minerals Management Service, Herndon, Virginia.

[10]. Fingas, M., & Fieldhouse, B. (2003). Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. Marine pollution bulletin, 47(9-12), 369-396. doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00212-1.

[۱۱]. حدادی، م. و مؤمنی میانایی، ا. (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..

[۱۲]. حسین‌زاده هلاله، ا. و چنگلویی، ع. (۱۳۹۵). بررسی تأثیر بهینه اسیدکاری ماتریسی در انگیزش مخازن کربناته سازند داریان میدان نفتی اهواز. مهندسی شیمی ایران، ۱۵(۸۴): ۹۰-۱۰۱.

[13]. Coulter, A. W. J., Hendrickson, A. R., & Martinez, S. J. (1987). Acidizing. Petroleum Engineering Handbook. Society of Petroleum Engineers.

[14]. Schechter, R. S. (1992). Oil Well Stimulation, Prentice-Hall, Inc. A Simon & Schuster Co., Englewood Cliffs, New Jersey.

[۱۵]. بصیر، س. م. و شهبازی، خ. (۱۳۹۶). روش‌های بهینه‌سازی و افزایش بازده اسیدکاری در مخازن هیدروکربونی. اکتشاف و تولید نفت و گاز. ۱۴۹: ۶۰-۶.

[16]. 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. doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.019.

[17]. Shakouri, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2025). Machine learning approaches for assessing stability in acid-crude oil emulsions: Application to mitigate formation damage. Petroleum Science, 22(2), 894-908. doi.org/10.1016/j.petsci.2024.09.013.

- [18]. Yang, F., Tchoukov, P., Pensini, E., Dabros, T., Czarnecki, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2014). Asphaltene sub-fractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: interfacial behaviors. *Energy & Fuels*, 28(11), 6897-6904. doi.org/10.1021/ef501826g.
- [19]. 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. doi.org/10.1006/jcis.2000.6938.
- [20]. Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 467-477. doi.org/10.2516/ogst:2004032.
- [21]. Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (1996). *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons.
- [22]. Houchin, L. R., Dunlap, D. D., Arnold, B. D., & Domke, K. M. (1990, February). The occurrence and control of acid-induced asphaltene sludge. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control* (pp. SPE-19410). SPE. doi.org/10.2118/19410-MS.
- [23]. Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Shirazi, M. M. (2023). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122116. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116.
- [24]. Abbasi A, Mohammadzadeh-Shirazi M, Malayeri MR, Malhani H. Potential Drawbacks of Chemical Additives during Acidizing. In: *The 12th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (ICChEC 2023)*. Tehran; 2023.
- [25]. 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. doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124257.
- [26]. 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.
- [27]. Kokal, S., & Al-Dokhi, M. (2008). Case studies of emulsion behavior at reservoir conditions. *SPE Production & Operations*, 23(03), 312-317. doi.org/10.2118/105534-PA.
- [28]. 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. doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133157.
- [29]. 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 & Fuels*, 35(7), 5941-5954. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00183.
- [30]. 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. doi.org/10.1021/la404825g.
- [31]. Rocha, J. A., Baydak, E. N., & Yarranton, H. W. (2018). What fraction of the asphaltenes stabilizes water-in-bitumen emulsions?. *Energy & Fuels*, 32(2), 1440-1450. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03532.
- [32]. Spiecker, P. M., & Kilpatrick, P. K. (2004). Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil- water interface. *Langmuir*, 20(10), 4022-4032. doi.org/10.1021/la0356351.
- [33]. Alves, C. A., 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 asphaltene stability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109268. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109268.
- [34]. 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(7), 739-746. doi.org/10.1016/0016-2361(92)90122-5.
- [35]. Sjöblom, J., Mingyuan, L., Christy, A. A., & Gu, T. (1992). Water-in-crude-oil emulsions from the Norwegian continental shelf 7. Interfacial pressure and emulsion stability. *Colloids and surfaces*, 66(1), 55-62. doi.org/10.1016/0166-6622(92)80120-Q.
- [36]. 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. doi.org/10.1016/0001-8686(92)80014-O.
- [37]. Ebeltoft, H., Børve, K. N., Sjöblom, J., & Stenius, P. (2007). Interactions between poly (styrene-allyl alcohol) monolayers and surfactants. Correlations to water-in-crude oil emulsion stability. In *Advances in Colloid Structures* (pp. 131-139). Darmstadt: Steinkopff.
- [38]. 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. doi.org/10.31699/IJCPE.2016.2.5.

- [39]. 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. doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.159.
- [۴۰]. عباسی، ا. (۱۴۰۱). بررسی پایداری امولسیون اسید-نفت خام تحت تأثیر آسفالتین. دانشگاه شیراز، ۱۴۰۱.
- [41]. 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. doi.org/10.1016/0927-7757(95)03354-.
- [42]. 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. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.022.
- [43]. 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. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.035.
- [44]. Haj-shafiei, S., Ghosh, S., & Rousseau, D. (2013). Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts. *Journal of Colloid and Interface science*, 410, 11-20. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.047.
- [45]. Cisneros-Dévora, 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. and 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. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.045.
- [46]. Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2023). Impact of crude oil properties on stability of HCl-crude oil emulsion using XDLVO theory. *Fuel*, 338, 127315. doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127315.
- [47]. 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. doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.071.
- [48]. Subramanian, D., May, N., & Firoozabadi, A. (2017). Functional molecules and the stability of water-in-crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, 31(9), 8967-8977. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01039.
- [49]. AlMubarak, T., AlKhaldi, M., AlMubarak, M., Rafie, M., Al-Ibrahim, H., & AlBokhari, N. (2015, April). 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.
- [50]. 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. doi.org/10.2118/1939-PA.
- [51]. 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.
- [52]. 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.
- [۵۳]. شیخی بوجانی، ف.، رمضان‌زاده، ا. و لطفی، م. (۱۴۰۰). تعیین نرخ مناسب تزریق اسید در سازندهای کربناته به‌منظور افزایش تراوایی. پژوهش نفت. ۳۱(۲): ۱۲۴-۴۵. doi: 10.22078/pr.2021.4175.2893.
- [۵۴]. حیدری، س.، رضوی‌فر، م.، روزبهانی، ع. ر. و سجادیان، م. ح. (۱۳۹۹). روش‌های بهبود تولید در مخازن نفتی. زرنوشت.
- [55]. Guo B, Lyons, C. W, Ghalambor A. *Petroleum Production Engineering*. Elsevier Inc.; 2007.
- [56]. Podoprighora, 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. ISSN Print: 0976-6308 and ISSN Online: 0976-6316
- [57]. Zhao, L., Chen, X., Zou, H., Liu, P., Liang, C., Zhang, N., Li, N., Luo, Z. and Du, J., 2020. A review of diverting agents for reservoir stimulation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 187, 106734. doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106734.
- [58]. Alhamad, L., Alrashed, A., Al Munif, E., & Miskimins, J. (2020). Organic acids for stimulation purposes: a

- review. SPE Production & Operations, 35(04), 952-978. doi.org/10.2118/199291-PA.
- [59]. Haney, B. L., & Cuthill, D. A. (1997, February). The application of an optimized propellant stimulation technique in heavy oil wells. In SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium (pp. SPE-37531). SPE. doi.org/10.2118/37531-MS.
- [60]. Coulter, A. W., & Gougler, P. D. (1984). Field tests indicate tubing is main source of iron precipitation in the wellbore. Oil Gas J.;(United States), 82(36).
- [61]. 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.
- [۶۲]. عباسی، ا.، 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. ۷-۳۲:۲۰۵.
- [63]. Badger GM. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. New York,: Academic Press; 1961.
- [64]. Dwyer FR, Mellor DP. Chelating Agents and Metal Chelates. New York,: Academic Press; 1964.
- [65]. Jacobs, I. C. (1989, February). 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.
- [66]. Rietjens, M. (1997, June). Sense and non-sense about acid-induced sludge. In SPE European Formation Damage Conference and Exhibition (pp. SPE-38163). SPE.
- [67]. Rietjens, M., & Nieuwpoort, M. (1999, May). Acid-sludge: How small particles can make a big impact. In SPE European Formation Damage Conference and Exhibition (pp. SPE-54727). SPE. doi.org/10.2118/54727-MS.
- [68]. Rietjens, M., & Nieuwpoort, M. (2001). An analysis of crude oil-acid reaction products by size-exclusion chromatography. Fuel, 80(1), 33-40. doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00073-9.
- [69]. Rietjens, M., & van Haasterecht, M. (2003). Phase transport of HCl, HFeCl₄, water, and crude oil components in acid-crude oil systems. Journal of Colloid and interface Science, 268(2), 489-500. doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.030.
- [70]. Wong, T. C., Hwang, R. J., Beaty, D. W., Dolan, J. D., McCarty, R. A., & Franzen, A. L. (1997). Acid-Sludge characterization and remediation improve well productivity and save costs in the permian basin. SPE Production & Facilities, 12(01), 51-58. doi.org/10.2118/35193-PA.
- [71]. Medeiros Jr, F., & Trevisan, O. V. (2006). Thermal analysis in matrix acidization. Journal of Petroleum Science and Engineering, 51(1-2), 85-96. doi.org/10.1016/j.petrol.2005.11.011.
- [72]. Williams, B. B. (1979). Acidizing Fundamentals Monograph. SPE. Richardson TX, 6.
- [۷۳]. پایدار، ک. و منطقیان، م. (۱۴۰۰). مروری بر کاهش آسیب سازند مخازن کربناته با روش اسیدکاری. ششمین همایش بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE. همدان.
- [74]. 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. Journal of Petroleum Science and Engineering, 179, 337-354. doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.073.
- [75]. Fogang, L. T., Kamal, M. S., & Sultan, A. S. (2020). Viscosity-reducing agents (breakers) for viscoelastic surfactant gels for well stimulation. Energy & Fuels, 34(12), 15686-15700. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03410.
- [76]. 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. doi.org/10.2118/11202-PA.
- [77]. 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.
- [۷۸]. زویداویان‌پور، م.، شادی‌زاده، س. ر. و ممینی، س. (۱۳۸۹). بررسی و بهبود عملیات انگیزش چاه با اسیدکاری ماتریکسی در یک مخزن نفتی جنوب ایران. پژوهش نفت. ۱۰۶-۶۲:۹۴.
- [79]. 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. DOI: 10.1039/C6RA12835A.
- [۸۰]. سنندجی، ف.، وزیری، پ. و نخعی، ع. (۱۳۹۹). بررسی روش‌های اسیدکاری مخازن کربناته ایران. دهمین

- کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین در علوم و مهندسی شیمی. بابل..
- [۸۱]. خامه‌چی، ا.، مهدیانی، م. ر. و نوروزی، م. (۱۳۹۲). مدل‌سازی عملیات فراآوری با گاز با استفاده از برنامه‌ریزی ژنتیک برای پیش‌بینی نرخ تولید نفت یک چاه. اکتشاف و تولید نفت و گاز. ۶۰:۱۰۷-۴.
- [۸۲]. دودمان کوشکی، م. ر. و امام‌زاده، س. ا. (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.
- [83]. Bourdarot G. Well testing: interpretation methods. Editions Technip; 1998.
- [84]. 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.
- [85]. 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.
- [86]. 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.
- [87]. Shakouri, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2023). Modeling of asphaltic sludge formation during acidizing process of oil well reservoir using machine learning methods. *Energy*, 285, 129433. doi.org/10.1016/j.energy.2023.129433.
- [88]. 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. doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.002.
- [89]. 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.
- [90]. Al-Anazi, H. A., Nasr-El-Din, H. A., Hashem, M. K., & Hopkins, J. A. (2000, June). Matrix acidizing of water injectors in a sandstone field in Saudi Arabia: a case study. In *SPE Western Regional Meeting* (pp. SPE-62825). SPE. doi.org/10.2118/62825-MS.
- [91]. Shadizadeh, S. R., & Zoveidavianpoor, M. (2008). Environmental impacts of xylene as stimulation fluid in Iranian oil and gas wells. In *Technical Seminar on Oil, Gas and Environment*. Shiraz,, Iran: Shiraz University.
- [۹۲]. خدری، س.، صمدی، ف.، اسماعیل‌زاده، ف.، مولا، د. و بخشی زیدانلو، ن. (۱۳۹۲). طراحی فرآیندهای اسیدکاری ماتریکس در مخازن نفتی کربناته. اولین همایش ملی فن‌آوری‌های نوین در شیمی و مهندسی شیمی. تهران.
- [93]. Crowe C, Masmonteil J, Thomas R. Trends in matrix acidizing. *Oilf Rev*. 1992;4(4):24-40.
- [94]. Schramm, L. L., & Schramm, L. L. (Eds.). (2000). *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge university press.
- [۹۵]. دانشوند، ب.، زریبافان، ع. و خدابنده، ف. (۱۳۹۴). 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..
- [۹۶]. دانشوند، ب.، زریبافان، ع. و خدابنده، ف. (۱۳۹۴). یک منحرف‌کننده اسیدکاری جدید با خصوصیات بهبود یافته به نام DiVES-350. چهارمین کنگره مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت. تهران..
- [۹۷]. دانشوند، ب.، زریبافان، ع. و خدابنده، ف. (۱۳۹۴). بهبود انگیزش چاه‌های نفت و گاز با تکنولوژی نوین VES. همایش علمی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی. تهران؛.
- [98]. Nasr-El-Din, H. A., Samuel, E., & Samuel, M. (2003, October). Application of a new class of surfactants in stimulation treatments. In *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific* (pp. SPE-84898). SPE. doi.org/10.2118/84898-MS.
- [99]. Economides, M. J., & Nolte, K. G. (2000). *Reservoir stimulation* (Vol. 18). New York: Wiley.

- the efficiency of carbonate matrix acidizing. SPE Journal, 21(03), 1061-1074. doi.org/10.2118/173711-PA.
- [140]. 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(01), 121-127. doi.org/10.2118/86504-PA.
- [141]. Chang, F., Qu, Q., & Frenier, W. (2001, February). A novel self-diverting-acid developed for matrix stimulation of carbonate reservoirs. In SPE International Conference on Oilfield Chemistry? (pp. SPE-65033). SPE. doi.org/10.2118/65033-MS.
- [142]. Li, L., Nasr-El-Din, H. A., & Cawiezel, K. E. (2010). Rheological properties of a new class of viscoelastic surfactant. SPE Production & Operations, 25(03), 355-366. doi.org/10.2118/121716-PA.
- [143]. Al-Nakhli, A. R., Nasr-El-Din, H. A., & Al-Baiyat, A. A. (2008, March). Interactions of iron and viscoelastic surfactants during well stimulation: A new formation damage mechanism. In SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium (pp. SPE-117060). SPE. doi.org/10.2118/117060-MS.

[۱۴۴]. پنجعلی‌زاده، ح.، آرین‌فر، ی.، بهرامی، غ.، متولین سیدی، ع. و جعفری، ح. (۱۳۹۸). بررسی آزمایشگاهی اثر یون آهن و افزایش کاهنده یون آهن بر عملکرد سورفکتانت های ویسکوالاستیک. اکتشاف و تولید نفت و گاز. ۸-۱۶۶:۵۴.

- [145]. Guidry GS, Ruiz GA, Saxon A. SXE/N2 matrix acidizing. In: Middle East Oil Show. OnePetro; 1989.
- [146]. 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(04), 219-224. doi.org/10.2118/26579-PA.
- [147]. Hedayati, E., Mohammadzadeh-Shirazi, M., Abbasi, A., & Malayeri, M. R. (2023). Experimental investigation of the acid-oil emulsion stability influenced by operational conditions and oil properties. Journal of Molecular Liquids, 390, 123132. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123132.

[۱۴۸]. عباسی، ا.، محمدزاده شیرازی، م.، و ملایری، م. ر. (۱۴۰۳). مروری بر روش انجام آزمایش سازگاری اسید و نفت خام به منظور پیش‌گیری از تشکیل امولسیون و لجن اسیدی و بازبینی آن براساس شرایط میدانی. پژوهش نفت. ۳۴(۵): ۲۰-۳۴. doi: 10.22078/pr.2024.5359.3385.

[100]. 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. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120763.

[۱۰۱]. دانشوند، ب.، بدری، ف.، خدابنده، ف. و زریافان، ع. (۱۳۹۴). تست‌های آزمایشگاهی کنترل کیفیت افزایش‌های ضد لجن و ضد امولسیون به‌منظور جلوگیری از آسیب مجدد و بهبود عملیات اسیدکاری. سومین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز و پتروشیمی. تهران.

[102]. 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. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 218, 111009. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111009.

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

[۱۰۴]. فدایی، ش.، محمدزاده شیرازی، م. و آیت‌اللهی، ش. (۱۴۰۰). بررسی آزمایشگاهی ممانعت از تشکیل امولسیون فیلم سخت در اثر تماس اسید-نفت خام در عملیات اسیدکاری چاه‌های نفتی. هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی. ۷.

[105]. Delorey, J. A., & Taylor, R. S. (1985, June). Recent studies into iron/surfactant/sludge interactions in acidizing. In *PETSOC Annual Technical Meeting* (pp. PETSOC-85). PETSOC. doi.org/10.2118/85-36-38.

[۱۰۶]. بهمنی، م. (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.

[107]. Buijse, M., de Boer, P., Breukel, B., & Burgos, G. (2004). Organic acids in carbonate acidizing. *SPE production & facilities*, 19(03), 128-134. doi.org/10.2118/82211-PA.

[108]. Legemah, M.U., Gomaa, A., Bilden, D., Lowe, C., Boles, J., Qu, Q., Sun, H., Wang, X. and Li, L., (2015). March. Sequential injection process enhances acidizing treatment of high-temperature wells. In *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium/Production and Operations Symposium* (pp. SPE-173626). SPE. doi.org/10.2118/173626-MS.

[109]. 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.

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

[111]. Reyes, E.A., Rispler, K., Davis, J., Stimatze, R., Ouedraogo, M., Beuterbaugh, A., LaBlanc, A., Williams, W., Rees, S., Bungo, F. and Kintomba, P., (2015), September. Acidizing of High Temperature and Highly Sensitive Multilayered Carbonate Well with Aminopolycarboxylic Acid Low-pH Fluid: Field Implementation and Laboratory Validation. In *SPE North Africa Technical Conference and Exhibition* (p. D021S011R001). SPE. doi.org/10.2118/175839-MS.

[112]. Rabie, A. I., Gomaa, A. M., & Nasr-El-Din, H. A. (2011, March). HCl-formic in-situ gelled acid for carbonate acidizing: core flood and reaction rate study. In *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium/Production and Operations Symposium* (pp. SPE-140138). SPE. doi.org/10.2118/140138-MS.

[113]. Crowe CW. Acidizing composition. U.S. Patent: 3779916, 1973.

[114]. Fast CR, Rixe FH, Duffield Jr EL. Retarded acid emulsion. US Patenet: 3681240, 1972.

[115]. Knight DD. Treatment of wells. U.S. Patent: 3353603, 1967.

[116]. Aldakkan, B., Gomaa, A. M., Cairns, A. J., Sayed, M., & Alnoaimi, K. (2018, April). Low viscosity retarded acid system: A novel alternative to emulsified acids. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-192175). SPE. doi.org/10.2118/192175-MS.

[117]. Fredd, C. N., & Fogler, H. S. (1998). The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chemical engineering science*, 53(22), 3863-3874. doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00192-4.

[118]. Bergstrom, J. M., & Miller, B. D. (1975, September). Results of acid-in-oil emulsion stimulations of carbonate formations. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-5648). SPE. doi.org/10.2118/5648-MS.

- [119]. Crowe, C. W., & Miller, B. D. (1974, May). New, Low-Viscosity Acid-in-Oil Emulsions Provide High Degree of Retardation at High Temperature. In SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference/Low-Permeability Reservoirs Symposium (pp. SPE-4937). SPE. doi.org/10.2118/4937-MS.
- [120]. Hoefner, M. L., & Fogler, H. S. (1987). Role of acid diffusion in matrix acidizing of carbonates. *Journal of petroleum technology*, 39(02), 203-208. doi.org/10.2118/13564-PA.
- [121]. Knox, J. A., & Lasater, R. M. (1964, October). A New Concept in Acidizing Utilizing Chemical Retardation. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition? (pp. SPE-975). SPE. doi.org/10.2118/975-MS.
- [122]. Sidaoui, Z., & Sultan, A. S. (2016, November). Formulating a stable emulsified acid at high temperatures: Stability and rheology study. In International Petroleum Technology Conference (p. D012S060R001). IPTC. doi.org/10.2523/IPTC-19012-MS.
- [123]. Sidaoui, Z., Sultan, A. S., & Brady, D. (2017, April). A novel approach to formulation of emulsified acid using waste oil. In SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition (p. D023S002R001). SPE. doi.org/10.2118/188116-MS.
- [124]. Cairns, A. J., Al-Muntasheri, G. A., Sayed, M., Fu, L., & Giannelis, E. P. (2016, February). Targeting enhanced production through deep carbonate stimulation: Stabilized acid emulsions. In SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control (p. D011S006R003). SPE. doi.org/10.2118/178967-MS.
- [125]. 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. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109569.
- [126]. Zakaria, A. S., Sayed, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2012, December). Propagation of emulsified acids in vuggy dolomitic rocks. In SPE Kuwait international petroleum conference and exhibition (pp. SPE-163288). SPE. doi.org/10.2118/163288-MS.
- [127]. 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. doi.org/10.2118/151815-PA.
- [۱۲۸]. صیادنژاد، م. ع.، اسکندری، م. م.، سلیمانی جمارانی، م. و سلیمانی، م. (۱۳۸۶). بررسی اثر افزایه کندکار اسید امولسیون بر روی سنگ کربناته گروه بنگستان. پژوهش نفت. ۵۶(۱): ۷۲-۸.
- [129]. Norlee, A., Shi, T. I., Mahmud, H. K. B., Yew, H. F. C., & Shafiq, M. U. (2019, April). Investigating the effectiveness of emulsified acid on sandstone formation under high temperature conditions. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 495, No. 1, p. 012113). IOP Publishing.
- [130]. 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. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(2), 1323-1329.
- [131]. Chang, F. F., Qiu, X., & Nasr-El-Din, H. A. (2007, February). Chemical diversion techniques used for carbonate matrix acidizing: An overview and case histories. In SPE International Conference on Oilfield Chemistry? (pp. SPE-106444). SPE. doi.org/10.2118/106444-MS.
- [۱۳۲]. حبیبی، ر. و نجم‌الدینی، م. ر. (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.
- [133]. Bale, G. E. (1984). Matrix acidizing in Saudi Arabia using buoyant ball sealers. *Journal of petroleum technology*, 36(10), 1748-1752. doi.org/10.2118/11500-PA.
- [134]. Firdaus S. PETROSYMC Blog. 2024. Coiled Tubing: Definition, Components, Application & Process. Available from: <https://www.petrosync.com/blog/what-is-coiled-tubing/>.
- [135]. Cohen, C. E., Tardy, P. M., Lesko, T., Lecerf, B., Pavlova, S., Voropaev, S., & Mchaweh, A. (2010, September). Understanding diversion with a novel fiber-laden acid system for matrix acidizing of carbonate formations. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition? (pp. SPE-134495). SPE. doi.org/10.2118/134495-MS.
- [136]. Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (2003). Laboratory evaluation of in-situ gelled acids for carbonate reservoirs. *Spe Journal*, 8(04), 426-434. doi.org/10.2118/87331-PA.
- [137]. Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (2002, February). Coreflood evaluation of in-situ gelled acids. In SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control (pp. SPE-73707). SPE. doi.org/10.2118/73707-MS.
- [138]. Amro, M. M. (2006, May). Extended matrix acidizing using polymer-acid solutions. In SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition (pp. SPE-106360). SPE. doi.org/10.2118/106360-MS.
- [139]. Zakaria, A. S., & Nasr-El-Din, H. A. (2016). A novel polymer-assisted emulsified-acid system improves



A Review on the Matrix Acidizing Challenges and Solutions Focusing on the Unwanted Formation of Emulsion and Sludge in the Reservoirs

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

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

m.mohammadzadeh@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5512.3451

Received: July 23, 2024

Accepted: December 28, 2024

Introduction

Formation damage is known as any mechanism that causes a reduction in the rock permeability for crude oil or gas, and resistance against the flow and production through the wellbore [1]. Acid-induced emulsion and sludge are examples that are formed during acidizing operations. Recent studies using artificial intelligence tools showed that the most important affecting factors on the emulsion stability are crude oil viscosity, ferric ion, anti-emulsion additives, and the acid concentration [2]. There are also other important factors such as crude oil polar components, indigenes solids and formation rock type, acid type, temperature, and pressure. On the other hand, the solid phase created at the acid-oil interface is called sludge, which is a result of various reactions between acid ions and polar components of the crude oil [3]. This study focuses on the applicable solutions to improve the acidizing operation, and the exist challenges in the field.

Materials and Methods

Solutions to Improve Acidizing Operations

Pre and Post treatment

Some fluids are used before acid injection to reduce interfacial tension by pushing back the formation fluid and making the rock water-wet in the near wellbore. This postpones the unwanted interactions and mitigates forming stable emulsions. In addition, a suitable solvent can dissolve and remove asphaltenes, and prevent sludge formation. For instance, using

ammonium chloride in a sandstone reservoir was helpful in Aramco Co. and the contact of minerals with acid was reduced effectively [4].

Chemical additives

It is common to use chemical additives for various reasons. Among them, anti-emulsion and anti-sludge chemicals can be effective in preventing emulsion and sludge formation. However, they even increase the formation damage in some cases because of incompatibility or being ineffective at high temperatures [5]. Recently, some polymers have been used more effectively but they never prevent the sludge formation completely. A better alternative can be adjusting the acidizing parameters instead of using various additives.

Hybrid Acid

A blend of HCl and a weak acid like HF or organic acids poses lower corrosiveness, deeper penetration in the rock, and higher efficiency [6]. They are also helpful in the reservoirs having high temperatures. Meanwhile, hybrid acids dissolve rock less than HCl, and high volumes are required for a typical acidizing process. In addition, their side-products can precipitate in the reservoir, besides some chemical additives are required to control fine particles. Moreover, more studies are still necessary to model the kinetics of the organic acids.

Emulsified Acid

These systems are prepared by dispersing HCl droplets in an organic medium such as diesel and aromatics to cover acid ions and reduce their activity in the reservoir [7]. An emulsifying agent is critical for this reason. Although such systems may be helpful, the limited stability of the emulsified acids, especially at high temperatures, their high viscosity, and difficulties at high flow rates are some primary challenges.

Diverting Acid

There are physical and chemical methods to divert the injected acid to the high-flow-resistance path in the reservoir and make the acidizing area more uniform. Among them, chemical ones are faster and more cost-effective. In this process, various chemicals are used to form a low-permeable gel and divert acid to uncontacted areas. As an example, polysaccharide was used in a carbonate reservoir and resulted in higher viscosity by decreasing acid concentration [8]. If some of the formed gel does not break after the operation, the remained material clogs the production path. In addition, the formation of a stable emulsion is highly possible.

Results and Discussion

Proper Adjustment of the Parameters of the Acidizing Operations

As mentioned before, improper design of an acidizing process makes it ineffective by forming stable emulsions and sludge in the porous medium. Experimental studies illustrated that determining optimal conditions through bottle tests and adjusting the acid volumetric ratio in addition to prevent of introducing ferric ions to the injected acid can prevent acid-induced formation damage [9].

Conclusions

In this research, alongside investigating of comprehensive review on acidizing operations and their progress, it was tried to introduce acid-crude oil emulsion formation, its stability, and sludge formation as a result of the incompatibility of the injected acid with the reservoir and crude oil, for a better understanding of the affecting factors. In addition, the operational solutions were introduced all around the world to determine the advantages and challenges. One of the most important choices is designing pre-treatment processes and the fluid used in this step to minimize the acid-formation fluid contact. It is necessary to consider the chemical additives' compatibility in order to keep their effectiveness in the field conditions through initial experiments. Adjusting the optimum ratio of hybrid acids with respect to the location and field conditions is critical, and modelling of the operation of organic acids needs to be improved. In spite of some acceptable reports on the effectiveness

of the emulsified acids, they illustrated high viscosity and pumping difficulties at high flow rates. Studies on diverting acids in the formation rock to uniform the cleaning of the clogging in the near wellbore region resulted in remarkable progress; however, there are still some unsolved problems about forming side precipitations, remaining gels and high viscosity at high pH values, and the remaining gelled materials and additives in the reservoir. On the other hand, controlling the operations parameters alongside minimizing the usage of chemicals such as additives and various polymers to optimize the acidizing operations can cause applicable results and lower operating costs.

Acknowledgment

This paper is extracted from the research under the support of the National Iranian South Oil Company (NISOC). Therefore, the authors appreciate National Oil Company's support, and everyone who has somehow cooperated in this project.

References

1. Garrouh, 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.
2. Shakouri, S., & Mohammadzadeh-Shirazi, M. (2025). Machine learning approaches for assessing stability in acid-crude oil emulsions: Application to mitigate formation damage. *Petroleum Science*, 22(2), 894-908. doi.org/10.1016/j.petsci.2024.09.013.
3. Bourdarot G. Well testing: interpretation methods. Editions Technip; 1998.
4. Al-Anazi, H. A., Nasr-El-Din, H. A., Hashem, M. K., & Hopkins, J. A. (2000, June). Matrix acidizing of water injectors in a sandstone field in Saudi Arabia: a case study. In SPE Western Regional Meeting (pp. SPE-62825). SPE doi.org/10.2118/62825-MS.
5. Daneshvand.B, Badri.F, Khodabandeh.F, Zaribafan.E. (2015). Quality control laboratory tests of Anti-sludge and non- emulsifier additives in the purpose of inhibiting re-damagaing and improving acidizing treatments. The Third International Conference on Oil, Gas and Petrochemical. Tehran. Iran.
6. Sadati-Sorkhi, S. E. (2020). Organic acids in carbonate acidizing. The 3rd International Conference on Oil, Gas, Petrochemicals and HSE. Hamedan. Iran.
7. Bergstrom, J. M., & Miller, B. D. (1975, September). Results of acid-in-oil emulsion stimulations of carbonate formations. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition?

- (pp. SPE-5648). SPE. doi.org/10.2118/5648-MS.
8. Amro, M. M. (2006, May). Extended matrix acidizing using polymer-acid solutions. In SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition (pp. SPE-106360). SPE. doi.org/10.2118/106360-MS.
 9. Abbasi, A., Malayeri, M. R., & Shirazi, M. M. (2023). Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122116. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116.