بررسی اثر افزایه کندکار اسید امولسیونی بر روی سنگ کربناته گروه بنگستان

محمدعلی صیادنژاد[۱*]، محمدمهدی اسکندری[۱]، محمد سلیمانی جمارانی[۱] و محمد سلیمانی[۲]
۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی
۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده اکتشاف و تولید
sayyadnejadma@ripi.ir

پژوهش نفت
سال هفدهم
شماره ۱-۵۶
صفحه ۷۸-۷۲

چکیده

اسیدکاری یکی از روش‌های افزایش تولید، انگیزش و تحریک مخازن کربناته می‌باشد و اسید کلریدریک متداول‌ترین اسید برای اسیدکاری این مخازن است. واکنش سریع این اسید با اجزای کلسیتی سازندهای کربناته موجب آسیب و خسارت به آن‌ها می‌شود. لذا با استفاده از افزایه کندکار اسید باید اثرات آن را بر روی سازند کند کرد. این عمل نفوذپذیری اسید در عمق سازند را افزایش داده و باعث بازده بیشتر چاه می‌شود.

به منظور بررسی اثر افزایه کندکار اسید امولسیونی، یک مغزه کربناته از گروه بنگستان، میدان اهواز تهیه شد و یک سیستم ارزیابی بر اساس کاهش وزن سنگ طراحی شد. آزمایش‌ها با استفاده از یک نمونه کندکار تجارتی پرمصرف و یک نمونه کندکار طراحی شده در حضور محلول امولسیون اسید کلریدریک ۱۵ و ۲۸ درصد وزنی تحت شرایط دینامیک و در دمای ۲۵ و ۵۸ درجه سانتیگراد انجام گرفت و اثر پارامترهای غلظت و دما بر روی کندکار اسید بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که دما، اثر معکوسی بر کندکاری اسید کلریدریک در حضور دو افزایه فوق دارد به‌طوری‌که میزان کندکاری هر دو نمونه در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد حدود ۲/۵ برابر نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتیگراد کاهش یافته است. انحلال بیش از حد مغزه (۱۶/۵-۱۴/۵ درصد) در امولسیون ساخته شده با اسید ۲۸ درصد در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد در حضور هر دو نمونه کندکار دلیل بر آن است که اسید کلریدریک با غلظت فوق و یا بالاتر محیط بحرانی برای مخازن کربناته محسوب شده و باعث تخریب و آسیب سازند می‌شود.

مقایسه مقدار کاهش وزن سنگ‌های آزمایش شده نیز نشان می‌دهد که محلول امولسیون اسید کلریدریک ۱۵ درصد در اسیدکاری ماتریکسی مخازن کربناته، نسبت به محلول امولسیون اسید ۲۸ درصد، ارجحیت دارد.

واژه‌های کلیدی: مخازن کربناته، کندکار اسید، انگیزش چاه‌ها، اسیدکاری چاه‌ها

مقدمه

اسیدکاری یکی از روش‌های انگیزش و تحریک چاه‌های نفت و گاز می‌باشد که می‌تواند به افزایش نفوذپذیری سازند، ضریب بهره‌دهی بیشتر و افزایش تولید در مخازن نفت و گاز منجر شود. این روش انگیزش چاه به‌طور گسترده‌ای

گسترده‌ای در میادین نفتی جنوب ایران نیز به‌کار می‌رود. اولین بار در سال ۱۸۹۴ از اسید کلریدریک برای تحریک سازندهای آهکی در لیما، منطقه‌ای از اوهایو در آمریکا استفاده شد. فراش[1] در سال ۱۸۹۶ اولین اختراع مرتبط با عملیات اسیدکاری چاه‌ها را به ثبت رساند [۱]. دانش اسیدکاری و انگیزش چاه‌های نفت در طی جنگ دوم جهانی توسط سرویس‌های تحقیقاتی شرکت‌های نفتی رشد و گسترش یافت [۲]. به‌طور کلی با در نظر گرفتن نحوه عملیات، سه روش مختلف اسیدکاری به‌کار می‌رود. روش اول اسیدشویی[2] می‌باشد که برای تمیز کردن و شستشوی جداره لوله‌ها و دیواره چاه‌ها از رسوبات گل‌های حفاری و رسوبات معدنی استفاده می‌شود. روش دوم اسیدکاری ماتریکسی[3] یا زمینه‌ای است که به منظور رفع آسیب‌های وارد شده به سازند، باز کردن منافذ و ایجاد تراوایی بیشتر در سنگ مخزن انجام می‌گیرد. روش سوم اسیدکاری شکافنده[4] می‌باشد که برای ایجاد شکاف‌ها و شکستگی‌های جدید در لایه‌های نفت‌زا به منظور افزایش تولید به‌کار می‌رود [۳و۴].

رسوب‌های گل‌های حفاری و رسوب‌های آسفالتینی موجود در نفت مخازن کربناته، باعث کاهش تراوایی در آن‌ها می‌شود. از آنجا که سازندهای کربناته در اسیدها حل می‌شوند، لذا برای باز کردن منافذ و مجاری مسدود ماتریکس سازند، از اسیدهای آلی نظیر اسید استیک و اسید فرمیک، اسیدهای معدنی نظیر اسید کلریدریک و یا مخلوط اسیدهای آلی و معدنی استفاده می‌شود [۷-۵]. اسید کلریدریک کاربرد وسیعی در انگیزش مخازن کربناته دارد. علت کاربرد این اسید، فراوانی و قیمت مناسب آن بوده و اغلب محصولات واکنش آن با سازند، نظیر دی‌اکسید کربن، منیزیم کلراید و کلسیم کلراید در آب محلول بوده و به راحتی از مخزن خارج می‌گردند. اسیدهای معدنی دیگر مانند اسید سولفوریک به دلیل تشکیل رسوبات نامحلول و اسید نیتریک به‌دلیل تشکیل گازهای سمی کاربردی ندارند. مهمترین معایب اسید کلریدریک خوردگی شدید آن بوده که باعث از بین رفتن ادوات، تجهیزات و تخریب سریع سازند می‌شود. برای رفع این مشکل، افزایه‌هایی به صورت یک مجموعه[5] به آن اضافه می‌شوند که مهمترین آن‌ها افزایه کندکننده اثرات اسید یا کندکار اسید[6] و افزایه ضد لخته[7] می‌باشند [۸ و۹]. اضافه کردن افزایه‌های فوق به اسیدکلریدریک بستگی به شرایط چاه و مخزن داشته و ممکن است به صورت انفرادی و یا مجموعه به آن اضافه شوند.

روش کند نمودن اثرات اسید

در اسیدکاری مخازن کربناته، اسید کلریدریک با غلظت‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. مشکلاتی که در گذشته در میادین نفتی تجربه شده است، عمل سریع واکنش این اسید با اجزای کلسیتی سازندهای کربناته بوده که باعث تخریب و آسیب به آن شده است. هنگامی‌که اسید کلریدریک با سازند تماس حاصل می‌کند، خنثی شده و واکنش‌پذیری آن قبل از نفوذ به عمق سازند از بین می‌رود.

روش‌های زیر برای کند کردن اثرات اسید و افزایش زمان واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند:

- افزایش گرانروی محلول اسید به کمک افزودن پلیمرهای خاص و یا ژل کردن که باعث کاهش نفوذ اسید به سطح مخزن می‌شود [۵].
- پوشش‌دهی سطح سنگ با یک لایه جذب شده از مولکولهای بی اثر مانند مواد فعال سطحی باعث ایجاد سد فیزیکی-شیمیایی روی سطح سنگ مخزن می‌شود. این پوشش باعث کاهش سرعت انحلال سنگ و مصرف اسید می‌شود.
- امولسیون کردن اسید در نفت که یکی از بهترین روش‌ها برای کند کردن اثرات اسید است. در چنین امولسیونی، اسید فاز داخلی و نفت فاز خارجی می‌باشد. فاز نفتی مانع تماس اسید با سنگ مخزن می‌شود و تا وقتی که امولسیون نشکند اسید نمی‌تواند با سازند واکنش دهد. در حقیقت پایداری امولسیون تعیین کننده گستره کندکار اسید می‌باشد [۴].

در هنگام طراحی یک کندکار اسید، باید عوامل مختلفی از جمله جنس و دمای مخزن، نوع اسیدکاری و غیره را

1. Frasch
2. Acid Washing
3. Matrix Acidizing
4. Acid Fracturing
5. Package
6. Acid Retarder Additive
7. Anti Sludge Additive

در نظر داشت. به عنوان مثال استفاده از ژل برای کند کردن اثرات اسید باعث افزایش گرانروی محلول اسید شده و در نتیجه فشار تزریق را باید افزایش داد که برای اسیدکاری ماتریکسی نامناسب و برای اسید کاری شکافنده مناسب است.

بخش تجربی

برای بررسی اثرات کندکار اسید از سنگ مخزن بنگستان (میدان اهواز) استفاده شد. از یک مغزه به تعداد مورد نیاز نمونه سنگ‌های متحدالشکل و هم اندازه بریده شد و پس از آماده‌سازی سنگ‌ها، آزمایش‌های اثرات کندکار اسید بر روی آن‌ها انجام شد. از آنجا که در اسیدکاری مخازن کربناته عموماً از HCl با غلظت‌های ۱۵ و ۲۸ درصد وزنی استفاده می‌شود، لذا برای بررسی تأثیر عامل‌های غلظت و دما بر روی اثرات کندکار اسید، آزمایش‌ها در غلظت‌های فوق و در دماهای ۲۵ و ۵۸ درجه سانتیگراد انجام گرفت.

قبل از ارزیابی نمونه کندکار باید نفت خام باقیمانده در سنگ‌ها را تا حد امکان استخراج کرد. لذا برای استخراج نفت خام از سنگ‌های بریده شده، آن‌ها را در دستگاه سوکسیله قرار داده و عمل استخراج با حلال تولوئن به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. به‌منظور خارج کردن حلال تولوئن باقیمانده در سنگ‌ها، عمل استخراج با حلال هگزان به مدت ۸ ساعت نیز ادامه یافت. عاری‌سازی سنگ‌ها از حلال هگزان توسط آون خلاء تحت فشار ۶۰ میلی‌متر جیوه و دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد انجام شد.

برای انجام آزمایش‌های ارزیابی کندکار، یک نمونه پرمصرف اسید تجاری از مناطق نفت‌خیز جنوب انتخاب شد. بر اساس بررسی‌های به‌عمل آمده، در این نمونه از مشتقات اسید سولفونیک استفاده شده است. اصولاً مشتقات اسیدسولفونیک در کنار دیگر مواد شیمیایی به‌طور گسترده در طراحی کندکننده‌های اثرات اسید، برای مخازن کربناته مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰-۸]. برای کسب داده‌های بیشتر، به‌منظور تجزیه و تحلیل آن‌ها، علاوه بر کاربرد نمونه تجارتی در آزمایش‌های ارزیابی، بر اساس مطالعه و تجربیات، طراحی چند نمونه کندکار اسید بر پایه اسیدهای سولفونیک انجام گرفت. نمونه بهینه با در نظر گرفتن ملاحظات زیست محیطی و سازگاری آن با افزایه ضد لخته انتخاب شد و در مقیاس یک کیلوگرم ساخته شد.

آزمایش‌های ارزیابی

نایت[1] به منظور ارزیابی کندکار اسید، روش کاهش وزن سنگ را به‌کار برد [۸]. با توجه به امکانات موجود در آزمایشگاه، از این روش ارزیابی برای بررسی اثر کندکاری نمونه تجارتی و نمونه طراحی شده استفاده شد. برای انجام آزمایش، سه راکتور شیشه‌ای دو جداره با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که مجهز به نگهدارنده سنگ مخزن می‌باشند طراحی و ساخته شد. محلول‌های مورد آزمایش برای هریک از نمونه‌های تجارتی و طراحی شده طبق دستورالعمل ساخت محلول‌های اسیدکاری مناطق نفت‌خیز جنوب به میزان ۱۵۰ میلی‌لیتر به شرح زیر ساخته و در راکتورهای مربوطه ریخته شد.

۰/۴ درصد کندکار مورد آزمایش، ۰/۱ درصد افزایه ضدلخته، ۵۷/۹ درصد گازوئیل و ۱/۵ درصد زایلن در راکتورهای فوق ریخته و توسط همزن مغناطیسی کاملاً مخلوط شد. سپس ۴۰/۱ درصد اسید کلریدریک با غلظت ۱۵ درصد به مخلوط بالا اضافه شد و محلول حاصل به‌مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس سنگ آماده شده توسط نگه‌دارنده، در محلول مورد آزمایش غوطه‌ور شد و آزمایش تحت شرایط دینامیک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به‌مدت ۲۴ ساعت ادامه یافت. کنترل دمای محلول درون راکتورها توسط حمام آب با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی انجام گرفت.

آزمایش ارزیابی فوق در دمای ۵۸ درجه و همچنین برای اسید کلریدریک ۲۸ درصد در دماهای ۲۵ و ۵۸ درجه سانتیگراد نیز انجام شد. قابل ذکراست یک راکتور به‌عنوان شاهد در نظر گرفته شد و کاهش وزن سنگ با اسید کلریدریک ۱۵ و ۲۸ درصد در دماهای فوق بدون حضور محلول آزمایش مورد بررسی قرار گرفت.

1. Knight

جدول۱- درصد کاهش وزن سنگ در محلول آزمایش حاوی اسید کلریدریک ۱۵ درصد

دما	کندکار اسید تجارتی	کندکار اسید طراحی شده	مشاهده کیفی
۲۵ ^{O}C	۲/۳۵	۲/۲۹	سنگ طی حدود ۲ ساعت متلاشی شد
۵۸ ^{O}C	۶/۰۶	۵/۸۹	سنگ طی ۱ ساعت متلاشی شد

جدول۲- درصد کاهش وزن سنگ در محلول آزمایش حاوی اسید کلریدریک ۲۸ درصد

دما	کندکار اسید تجارتی	کندکار اسید طراحی شده	مشاهده کیفی
۲۵ ^{O}C	۱/۶۹	۱/۵۲	سنگ در طی ۲ ساعت متلاشی شد
۵۸ ^{O}C	۱۶/۴۷	۱۴/۸۱	سنگ طی کمتر از ۱ ساعت متلاشی شد

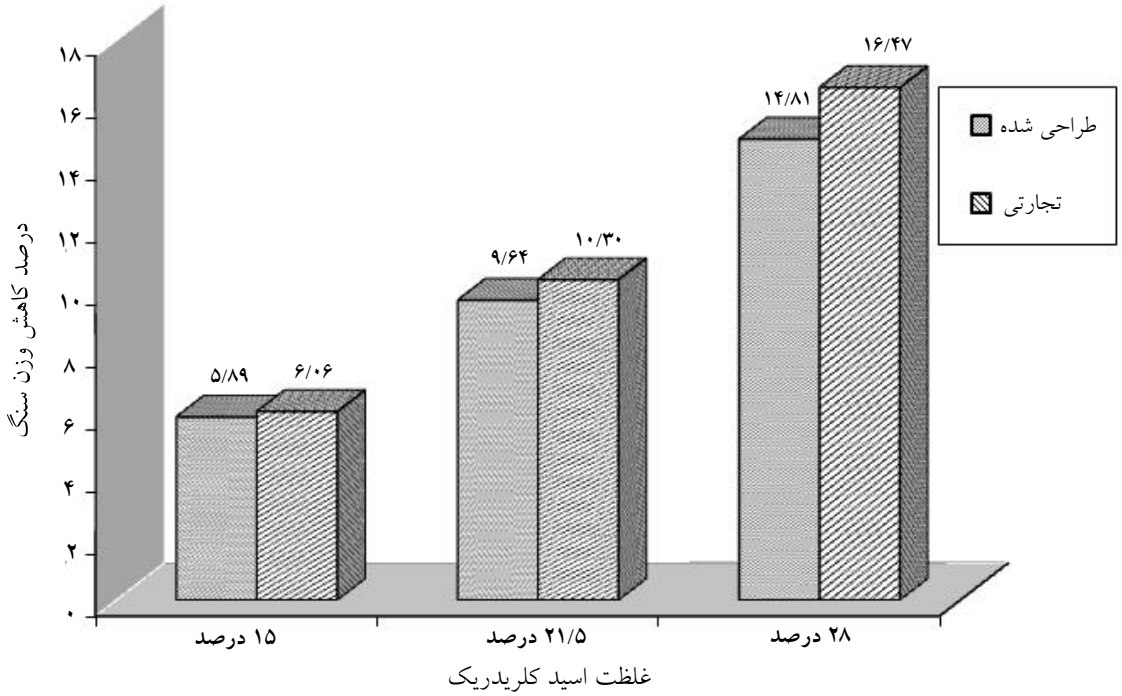
بحث و نتایج

نتایج مربوط به کاهش وزن سنگ‌ها در محلول‌های ساخته شده با کندکار اسید تجارتی و نمونه کندکار طراحی شده در حضور اسید کلریدریک ۱۵ درصد در جدول ۱ و در حضور اسید ۲۸ درصد در دماهای فوق در جدول ۲ آورده شده است.

داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد سنگ شاهد در حضور اسید کلریدریک بدون کندکار اسید پس از ۲ ساعت متلاشی شده است درحالی‌که وجود کندکار اسید در محلول‌های مربوط به افزایه کندکار تجارتی و طراحی شده توانسته است واکنش اسید با سنگ را کند سازد به‌طوری‌که کاهش وزن آن در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برای نمونه تجارتی ۲/۳۵ و برای نمونه طراحی شده ۲/۲۹ درصد در مدت ۲۴ ساعت می‌باشد که میزان کندکنندگی هر دو نمونه تقریباً برابر هم بوده است. طبق جدول ۱، کاهش وزن سنگ مربوط به دو نمونه کندکار فوق در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد به ترتیب ۶/۰۶ و ۵/۸۹ درصد می‌باشد که میزان کندکاری هر دو نمونه به‌دلیل افزایش دما حدود ۲/۵ برابر نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتیگراد کاهش یافته است. افزایش دما باعث می‌شود تا پایداری امولسیون کاهش یافته و اسید بیشتری با سنگ در تماس باشد. از طرفی دمای بالاتر سبب فعالیت بیشتر اسید آزاد شده در واکنش با سنگ می‌شود و کاهش وزن بیشتری رخ خواهد داد.

داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که میزان کندکاری در نمونه تجارتی و طراحی شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در محلول‌های حاوی اسید ۲۸ درصد نزدیک به هم بوده و در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد، کندکاری نمونه طراحی شده تا حدودی بیشتر از نمونه تجارتی می‌باشد. کاهش کندکاری اسید ۲۸ درصد نسبت به اسید ۱۵ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مربوط به گرانروی بالاتر محلول امولسیون آن و در نتیجه نفوذپذیری کمتر در سنگ مخزن است. افزایش دمای محلول امولسیون در ۵۸ درجه سانتیگراد سبب کاهش گرانروی آن می‌شود. این مسئله و غلظت بالاتر اسید کلریدریک باعث ناپایداری بیشتر این محلول امولسیون نسبت به محلول امولسیون تشکیل شده با اسید ۱۵ درصد می‌شود و در نتیجه اسید آزاد بیشتری با سطح سنگ تماس پیدا کرده و باعث کاهش وزن بیشتر آن می‌شود.

از آنجا که در اسیدکاری چاه‌های نفت از اسید کلریدریک ۲۱/۵ درصد (مخلوط اسید ۱۵ و ۲۸ درصد) هم استفاده می‌شود، لذا برای بررسی اثر غلظت آن بر روی کندکار تجارتی و طراحی شده، آزمایش‌های ارزیابی در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد در این غلظت نیز صورت گرفت. کاهش وزن سنگ‌های غوطه‌ور شده در محلول امولسیون اسید فوق پس از ۲۴ ساعت به‌ترتیب برابر ۱۰/۳۰ و ۹/۶۴ درصد بوده است. شکل ۱ مقایسه درصد کاهش وزن سنگ‌ها را در محلول امولسیون ساخته شده با کندکارهای فوق در حضور اسید کلریدریک با غلظت‌های ۱۵، ۲۱/۵ و ۲۸ درصد در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد را پس از ۲۴ ساعت نشان می‌دهد.



شکل ۱- مقایسه اثر غلظت اسید بر روی کندکار تجارتی و طراحی شده در ۵۸ °C

برای بررسی بیشتر اثرات اسید امولسیون شده بر روی سنگ‌های مورد آزمایش از میکروسکوپ نوری با دقت جداسازی تصویری بالا استفاده گردید. شکل ۲، تصویر سطح سنگ غوطه‌ور شده در محلول امولسیون اسید کلریدریک ۱۵ درصد حاوی کندکار اسید تجارتی و شکل ۳، تصویر سطح سنگ غوطه‌ور شده در محلول امولسیون اسید ۱۵ درصد حاوی کندکار اسید طراحی شده پس از ۲۴ ساعت می‌باشد. همان‌طورکه در تصاویر مشخص است قسمتی از سطح سنگ مربوط به کندکار تجارتی دارای خوردگی است، درحالی‌که خوردگی مربوط به کندکار طراحی شده سراسر سطح سنگ مغزه را پوشش داده است. به عبارت دیگر محلول امولسیون اسید حاوی کندکار طراحی شده به‌صورت یکنواخت کل سطح سنگ را پوشش داده است و این نمونه در اسیدکاری ماتریکسی بهتر از نمونه تجارتی عمل می‌کند.

نتیجه‌گیری

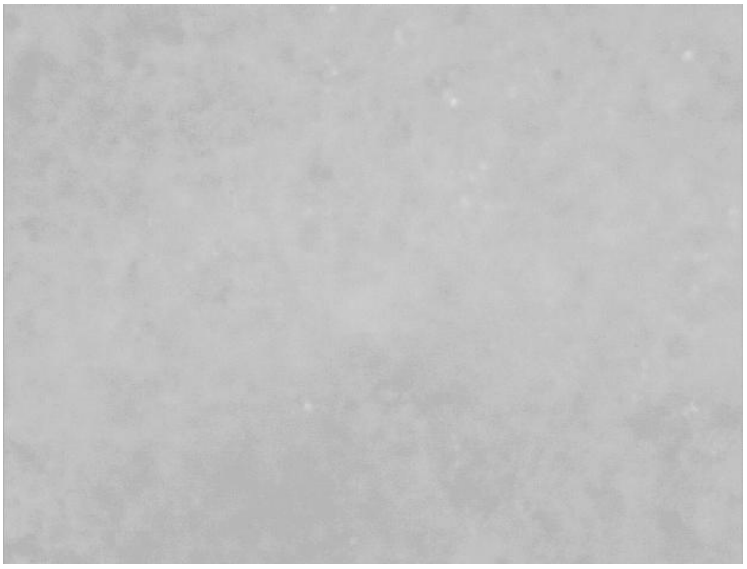
- متلاشی شدن سنگ کربناته در اسید کلریدریک ۱۵، ۲۱/۵ و ۲۸ درصد به مدت کمتر از ۲ ساعت دلیل بر آن است که این اسید را نمی‌توان به تنهایی برای انگیزش و تحریک کردن مخازن کربناته به‌کار برد. لذا ایجاد امولسیون اسید در نفت یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای کند کردن اثرات این اسید است.

- کندکارهای اسید بر پایه اسیدهای سولفونیک نقش مهمی در کندکنندگی اثرات اسید کلریدریک در سازندهای کربناته را دارند. دما رابطه معکوسی بر کندکاری این اسید در حضور این گونه کندکارها دارد.

- افزایش غلظت اسید، سبب افزایش کندکاری نمونه‌های تجارتی و طراحی شده در ۲۵ درجه سانتیگراد و کاهش کندکاری در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد شده است. در حقیقت گرانروی بالاتر محلول امولسیون اسید غلیظ‌تر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، باعث نفوذ پذیری کمتر در سنگ مغزه و در نتیجه افزایش کندکاری آن می‌شود. انحلال بیش از حد سنگ مغزه در امولسیون ساخته شده با اسید غلیظ‌تر در دمای ۵۸ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد که اسید کلریدریک ۲۸ درصد و یا غلیظ‌تر از آن محیط بحرانی برای مخازن کربناته محسوب شده و باعث تخریب و آسیب به سازند می‌شوند.

- مقایسه درصد کاهش وزن سنگ‌های آزمایش شده در محلول‌های امولسیون اسید کلریدریک دلیل بر آن است که

شکل۲- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح سنگ مربوط به کندکار تجارتی بعد از ۲۴ ساعت



شکل۳- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح سنگ مربوط به کندکار طراحی شده بعد از ۲۴ ساعت

محلول امولسیون اسید کلریدریک ۱۵ درصد در اسید کاری ماتریکسی مخازن کربناته نسبت به محلول امولسیون اسید ۲۸ درصد ارجحیت دارد.

- نتایج آنالیز تصاویر میکروسکوپی سنگ‌های آزمایش شده نشان می‌دهد که محلول امولسیون اسید حاوی کندکار طراحی شده سراسر سطح سنگ مغزه را پوشش داده است و این نمونه در اسیدکاری ماتریکسی بهتر از نمونه تجارتی عمل می‌کند. دستیابی به دانش فنی بومی ساخت کندکار اسید سازگار با محیط زیست برای مخازن کربناته از دیگر دستاوردهای این تحقیق می‌باشد.

منابع

[1] BJ Co, Fundamentals of acidizing, BJ services, 1991.

[2] Schechter R.S., Oil well stimulation, Prentic Hall, New Jersey, 1992.

[3] Sengul M. & Remisio H.A., *Applied carbonate stimulation-an engineering approach*, SPE paper 78500, Presented at the 10th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 13-16 October, 2002.

[4] Siddiqui S. & Nasr-El-Din H.A., "Wormhole initiation propagation of emulsified acid in carbonate cores using computerized tomography", *J. Petrol. Sci. & Eng.*, Vol. 54, pp. 93-111, 2006.

[5] Buijse M., de Boer P. & Breukel B., "Organic acids in carbonate acidizing", *SPE Prod. Fac.*, Vol. 19, No.3, pp.128-134, 2004.

[6] Kalfayan L., *Production enhancement with acid stimulation*, 1st Ed., PennWell Co., USA, 2000.

[7] Xie X., Weiss W.W., Tong Z. & Morrow N.R., "Improved oil recovery from carbonate reservoirs by chemical stimulation", *SPEJ*, Vol. 10, No. 3, pp. 276-285, 2005.

[8] Fast C.R., Rixe F.H. & Duffield E.L., *Retarded acid emulsion*, U.S. Patent: 3681240, 1972.

[9] Knight D.D., *Treatment of wells*, U.S. Patent: 3353603, 1967.

[10] Crowe C.W., *Acidizing composition*, U.S. Patent: 3779916, 1973.