



بررسی اسیدهای آلی مورد استفاده در عملیات اسید کاری بمنظور افزایش تولید در مخازن کربناته

رضا چراغی کوتیانی^۱، محمد حسین باغبانیان^۲، حسن چراغی کوتیانی^۳

^۱دانشگاه تکنولوژی مالزی، دانشکده مهندسی نفت (Email: rchi1986@gmail.com)

^۲دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دانشکده مهندسی مکانیک (Email: m.h.baghbanian56@gmail.com)

^۳منطقه آزاد اروند (Email: hchk_iran@yahoo.com)

چکیده

صنایع نفت و گاز به علت هزینه سرمایه گذاری بالا همیشه به دنبال روشهایی هستند که نرخ بازگشت سرمایه سریعی را در پی داشته باشند. یکی از روشهایی که به افزایش تولید و متعاقباً بازگشت سریع سرمایه کمک می نماید انگیزش چاههای نفت و گاز است. در این میان اسیدکاری به عنوان یکی از روشهای قدیمی، موفق و دارای پشتوانه علمی و تجربی از گزینه های مورد توجه و مطلوب صنایع نفت می باشد. وجود منابع عظیم نفت و گاز در ایران و احساس نیاز فراوان به استحصال هر چه بیشتر نفت و گاز از این منابع، کمک به کم نمودن هزینه های تولید، عاملهایی هستند که توجه بیشتر به انگیزش چاه و بهره وری بیشتر از چاههای نفت و گاز را باعث شده اند. وجود منابع نفتی فراوان با تراوایی کم یکی دیگر از عواملی است که در این میان توجهی خاص را می طلبد. پارامترهای مؤثر در نتیجه عملیات اسیدکاری فوق العاده پیچیده در ارتباط نزدیک با هم هستند. یکی از بزرگترین مشکلات در طراحی عملیات اسیدکاری تعیین میزان این پارامترهاست که عموماً با خطاهای فاحشی نسبت به مقدار واقعی آنها انجام می گیرد. در این تحقیق سعی شده است تا این پارامترها بخوبی معرفی شده و ارتباط آنها با یکدیگر بیان شود. همچنین انواع اسیدهای آلی بکار رفته در مخازن کربناته مورد بررسی قرار می گیرند. استفاده از اسیدهای آلی باعث می شود که افت فشار در طول نمونه به یک مقدار نزدیک صفر میل می کند. تغییر بسیاری از این پارامترها در طول اجرای عملیات اسیدکاری که باعث تصحیح مداوم طراحی اسیدکاری در طول اجرا می شود.

کلمات کلیدی: اسیدکاری، مخازن کربناته، اسیدهای آلی، چاههای نفت و گاز.

تاریخ صد سال اخیر، شاهد کشفیات و موفقیت‌های فوق العاده و همین طور شکست‌های ناامیدکننده ای در زمینه اسیدکاری است. اسیدکاری را به هیچ عنوان نمی توان تحت یک سری قانون مشخص و ثابت شناسایی نموده و مورد مطالعه قرار داد. تاریخچه اسیدکاری نشان می دهد که مواردی از این علم، کاملاً غیر قابل پیش بینی است. می توان گفت که اسیدکاری همانند یک هنر است که کاملاً نمی توان بر آن مسلط شد. در اسیدکاری همیشه فرصت برای کسب تجربیات بیشتر، کشف قانونهای جدید و پیشنهادهای نو وجود دارد. اگر چه چیره دستی و تبحر کامل در اسیدکاری تقریباً غیر ممکن است. این بدین معنی نیست که موفقیت در اسیدکاری تنها بصورت اتفاقی حاصل می گردد و طراح عملیات اسیدکاری هیچ گونه نقشی در وقوع آن نخواهد داشت. انواع مختلفی از اسیدها برای کاربرد در صنعت نفت در دسترس می باشند که هر کدام ممکن است اثری بهتر از اسیدهای معمول نیز داشته باشند، ولی آن دسته از اسیدهای معدنی و آلی که در ادامه به بررسی آنها خواهیم پرداخت، کاربرد آنها از لحاظ اقتصادی کاملاً توجیه شده و مقرون به صرفه می باشد [1].

۱-۱- اسید کاری

اسیدکاری یکی از روشهای افزایش تولید و شاخص بهره دهی چاهها بوده است. در حدود صد سال پیش از روش Nitro Shooting برای بهره دهی چاهها استفاده می شده که در آن روش از نیتروگلیسرین به عنوان عامل شکاف دهنده سازند استفاده شده است؛ بدین صورت که با انفجار نیتروگلیسرین جاسازی شده در ته چاه و تشدید آن توسط pack سنگ و ماسه بالای آن، شکاف هایی در سازند و در ته چاه ایجاد می شده که نتیجه آن بهبود تولید و بازده چاه بوده است. امروزه شکاف سازند جایگزین این روش شده است. در سال ۱۸۹۴ اولین بار از اسیدکاری در فیلد نفتی پنسیلوانیا جهت افزایش شاخص بهره دهی چاه استفاده شد. اوایل از تکنیک خاصی برای فرستادن اسید به منطقه مشخص از سازند که شکاف سازند در آن رخ داده استفاده نمی شد و اسید به صورت عادی در ته چاه تحت هیچ فشاری رها می شد تا از واکنش با سازند کانال هایی برای جریان نفت از سازند به چاه ایجاد شود. جهت جلوگیری از خوردگی لوله های حفاری توسط اسید نیز از لوله هایی با پوشش داخلی لاستیک یا پوشش های دیگر مقاوم در برابر خوردگی استفاده می شود. انجام عملیات اسیدکاری به این روش ابتدایی طی چند سال به پایین ترین حد خود رسید که احتمالاً به خاطر مشکلات خوردگی حاصل از اسید فاقد افزایش ضد خوردگی بوده است [2].

سنگمخزن نفتو یا گاز و اصولاً هر سنگیاز مجموعه ذراتیکه تحتتیر و هایمختلفبههمدیگر چسبیدهاند تشکیلشدهاست. اینذراتبخاطر همانداز هومشکلند و دنمیتوانند بطور کاملبههمچسبند و در نتیجهبین آنهاخللوفرچ (Porosity) موجوداست. میدانیمکهاینخللوفرچ (باوجودیکههمهمقیاسخیلیکوچک هستند) هیچگاهخالینیسند و بهر صورتسیالیکه میتواند آب، نفتویاگاز باشد در داخل آنها موجود است. حال اگر سیال موجود در سنگ بخواد جریانی پیدا کند، لازماستکهاینسور اخیاریز بنحوبههم مرتبطباشند تا در اثر نیرو ویسیتوانسیال را بخر کند. آورد. بدیهیاستکههمسود بود نو بهمدیگر ارتباطداشتنا ینسور اخیاباعثمیشود کهسیال موجود در داخل آنها بصورت تحبشده باقیبماند در اینصورتودر یکمخزن فتید یگر بزرگیو کوچکیسور اخیاهمیتنخواهد داشتچونبههم حالنمیتوانسیال را از داخل آنها عبور داد در اینجاستکههلازمیآید کهسنگمخزن دار ایننفوذ پذیر باشد. واضحا ستهر چهکهاینخللوفر جیبشتر بههمدیگر اهداشتهباشند سیال داخل آنها بیشتر باهممرتبطخواهند بود در اینحالتاستکهنفوذ پذیر یا نهابههمدبالاتریرسیدهودر نتیجهرجریان عبور سیالاز بیناخللوفر جسر بعتر و راحتتر عملیمیگردد. بابحثفوقدردن سنگمخزن نفتیدر نهایتبهتر میتواننفوتویاگاز را از داخلخللوفر جذکر شدهاستخر اجنمود.

در مورد مخازن نفتو یا گاز وسیع ایناستکه در صورتکمبود نفوذ پذیر یسنگمخزن بنحوبدر بالا بردن آنودر نتیجهتولیدبهتر و راحتتر کوششگردد. یکیاز طریقکه میتوانبهاینموضوع دستیافتاسیدز دنبهسنگمخزن نمیباشد. اسیدز دنبهخاطر دارا بودقدرتافزایشنفوذ پذیر یسنگمخزن نمودر استفاده قرار می گیرد. اینامر ممکناستبا ایجاد خوردن گیدر خودسنگمخزن نو یا خوردن گیدر اتیکهباعثانسدادخللوفر جموجود در سنگمخزن نگردد پدهاندانجامگیرد.

بطور کلی دو نوع اسیدکاری بر اساس فشار و دبی تزریقی در صنعت نفت انجام می گیرد:

الف) اسیدکاری ماتریس: که سیال تزریقی تحت فشاری پایین تر از فشار شکست سازند به طبقه تزریق می گردد شکل (۱).

ب) اسید شکافی: که سیال تزریقی در آن تحت فشاری بالاتر از فشار شکست سازند به طبقه تزریق می گردد شکل (۲).

روش سوم شستشو و تمیز کردن سنگ مخزن به وسیله اسید می باشد. در این سیستم معمولاً جهت شستشو و آلودگی (Mudcake) بر سنگ مخزن در محل چاه، طرح ریزی می گردد. البته لازم است که ماسکها یا نمودها بتوانند در اسید حل شوند.

همچنین یک کاربرد دیگر روش تمیز نمودن مجرای شبکه های موجود آورده شده (Perforation) بر روی یوار چاه می باشد.

معمولاً در این حالت اسید را در مجاور محل تولید قرار داده (spot) و تمیز کردن را به روش برگرداندن در آوردن سیال داخل چاه (Circulation) صورت می دهند.

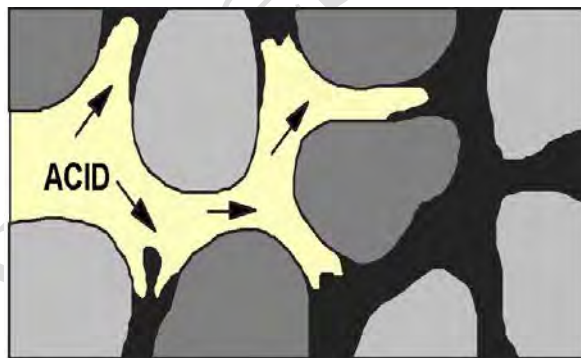
روش فوق مورد دیگر برای یک کاربرد ناسید است. از بین بردن ماسه (Emulsion) موجود آموخته در چاه، با باز کردن مجرای بیرون یا خارج کردن آن به قسمت یا سنگ مخزن محسوس از غلظت دیگر برای یک کاربرد ناسید می باشد. بعلاوه در زمانیکه قرار باشد به کمک مایع سنگین ایجاد شکاف در سنگ شود برای یک مرکز دانه فشار از اسید کم می شود.

عملیات اسیدشویی به روشهای زیر انجام می گیرد:

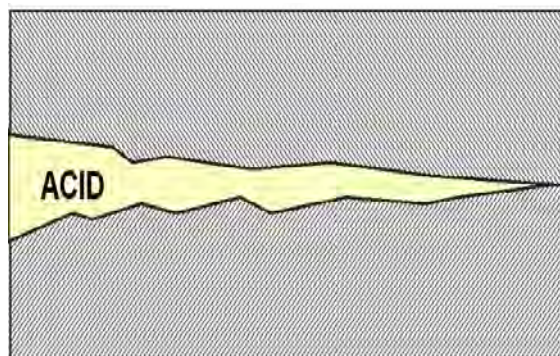
الف) اسید در مقابل مشبک ها به مدت خیلی کوتاه ثابت نگه داشته و سپس از راه آنالوس به بالا رانده می شود. این عملیات در حالی انجام می شود که لوله های حفاری که اسید را به ته چاه انتقال داده اند بالا و پایین رفته تا اسید spot شده به هم زده شود.

ب) اسید را تحت فشار تا حد کمتر از فشار شکست سازند تزریق کرده سپس فشار پشت اسید را به طور ناگهانی کاهش می دهند. این کار موجب هجوم ناگهانی سیال از مخزن به چاه و آوردن ذرات جامد درون سازند و مشبک ها به درون چاه می شود.

ج) اسید به مدت چند دقیقه در مجاورت مشبک ها رها شده تا ناحیه آسیب دیده به خوبی در اسید خیسانده شود. پس از این مدت اسید از طریق لوله مغزی به بالا پمپاژ می شود. این کار موجب حل شدن آسیب های غیرالی در اسید و پاکسازی منطقه آسیب دیده و مشبک ها می شود [3].



شکل (۱) نفوذ اسید و خورده شدن سازند در عملیات matrix Acidizing



شکل (۲) اعمال فشار و ایجاد شکاف در سازند توسط اسید در عملیات Acid fracturing

۲- نوع اسید

مشخص است که نوع اسید و قدرت آن بستگی به قابلیت جدا شدن هیدروژن اسیدی آن دارد. همانطور که میدانیم عامل قدرت اسید، هیدروژن جدا شده از آن می باشد و هر چه یون هیدروژن آزاد شده بیشتر باشد اسید قوی تر خواهد بود جدول (۱).

جدول (۱) مقایسه قدرت اسیدها از نظر ثابت تفکیک

نوع اسید	وزن مولکولی	مقدار ثابت تجزیه اسید	تعریف اسید
اسید کلریدریک	۳۶/۴۷	$10 >$	اسید قوی
اسید کلر و استیک	۹۴/۵	1.5×10^{-3}	اسید ضعیف
اسید فرمیک	۴۶/۰۳	2×10^{-4}	اسید ضعیف
اسید استیک	۶۰/۰۵	1.8×10^{-5}	اسید ضعیف
اسید پروپیونیک	۷۴/۰۸	1.3×10^{-5}	اسید ضعیف

۳- اسیدهای مورد استفاده در عملیات اسید کاری

انواع مختلفی از اسیدها برای کاربرد در صنعت نفت در دسترس می باشند که هر کدام ممکن است اثری بهتر از اسیدهای معمول نیز داشته باشند، ولی آن دسته از اسیدهای معدنی و آلی که در ادامه به بررسی آنها خواهیم پرداخت، کاربرد آنها از لحاظ اقتصادی کاملاً توجیه شده و مقرون به صرفه می باشد. به طور کلی اسیدهای مصرفی در عملیات تحریک در پنج دسته تقسیم بندی می شوند [4]:

- اسیدهای معدنی (Mineral Acid)
- اسیدهای آلی (Organic Acid)
- اسیدهای پودر شده (Powdered Acid)
- هیبرید اسیدها (Hybrid Acid)
- اسید کندکار (Retarded Acid)

۳،۱ اسید های آلی

از خصوصیات بارز اسیدهای آلی می توان به تأخیر در شروع شدن واکنش آنها، حفظ خواص آنها در دماهای بالا و سرعت خوردگی کم آنها اشاره کرد. پس استفاده از این اسیدها در مواردی که مدت تماس اسید و لوله زیاد است بسیار بهتر از اسیدهای معدنی است؛ به عنوان مثال استفاده از اسیدهای آلی به عنوان **Displacing fluid or Agent** در عملیات سیمان کاری. ناگفته نماند که قیمت اسیدهای آلی نسبت به اسید هیدروکلریک بسیار بالاتر است و همین عامل باعث استفاده محدودتر اسیدهای آلی در اسیدکاری شده است. اسیدهای رایج در عملیات اسیدکاری عبارتند از:

- اسید استیک (Acetic Acid)
- اسید سیتریک (Citric Acid)
- اسید فرمیک (Formic Acid)
- استیک ایندرید (Acetic Anhydrate Acid)

الف) اسید استیک (Acetic Acid: CH₃COOH)

اسید استیک، ماده ای است بی رنگ که به هر نسبتی در آب بیشتر حلال های آلی محلول است. به دلیل سرعت خوردگی پایین آن به عنوان سیال مشبک کاری استفاده می شود که مدت تماس بین اسید و جداره فلزی زیاد است. به خاطر همین خاصیت آن، به عنوان سیال

جابجاکننده نیز در عملیات سیمان کاری استفاده می شود. در این موارد علاوه بر کم بودن خوردگی در سطوح فلزی به خصوص در تماس با آلومینیوم، منگنز و کروم، کاهش آسیب سازند و تورم رسها از مزایای استفاده از اسید استیک است.

اسید استیک خالص با درجه خلوص ۹۹٪ وزنی را **Glacial Acetic Acid** می نامند چون که در دمای ۶۰ °F به صورت کریستالهایی شبیه یخ در می آید و در دمای ۴۸ °F منجمد می شود؛ به طور معمول با غلظت ۱۰٪ ~ ۷/۵ وزنی به صورت محلول با اسید هیدروکلریک در اسیدکاری کربناته به عنوان اسید کندکار و همچنین افزایش کنترل یون آهن استفاده می شود.

در حمل و نقل اسید استیک بایستی دقت لازم را مبذول داشت چرا که اسید استیک اشباع باعث سوختگی شدید و استنشاق بخارات آن سبب آسیبهای شدید ریوی می شود.

ب) اسید انیدرید استیک (Acetic Anhydrate Acid)

انیدرید استیک دارای خواصی شبیه اسید استیک است با این تفاوت که نقطه انجماد آن حدود ۲ است و تفاوت دیگر آنها در رابطه با حجم آنهاست به طوری که اگر یک گالن انیدرید استیک با ۱۱۳/۱ گالن آب مخلوط شود قدرت اسیدی آن برابر ۱/۱۲۷ گالن اسید استیک خواهد بود.

موقع مخلوط کردن انیدرید استیک همیشه باید آن را به آب یا اسید رقیق اضافه نمود؛ اگر عکس آن انجام شود به خاطر افزایش سریع دمای انیدرید استیک انفجار رخ خواهد داد. خطرات انیدرید استیک شبیه اسید استیک است و در حمل و نقل آن باید رعایت اصول ایمنی را نمود.

ج) اسید فرمیک (Formic Acid: HCOOH)

اسید فرمیک ساده ترین شکل اسیدهای آلی است که کاملاً در آب محلول بوده و قوی تر از اسید استیک و ضعیف تر از اسید هیدروکلریک است. اسید فرمیک به صورت محلول با اسید هیدروکلریک در اسیدکاری چاههای با دمای خیلی زیاد، به عنوان اسید کندکار استفاده می شود که قاعدتاً به دلیل قدرت بیشتر نسبت به اسید استیک، مدت زمان کم تری را نسبت به اسید استیک می تواند در محفظه ای فلزی بماند. مقایسه قدرت واکنش اسید هیدروکلریک، اسید استیک و اسید فرمیک در جدول (۲) آورده شده است:

جدول (۲) مقایسه قدرت واکنش اسید هیدروکلریک، اسید استیک و اسید فرمیک

Acid	Concentration	Calcium carbonate dissolved	Carbon dioxide formed	Calcium salt formed
Hydrochlori	15	1.84	6.99	2.04
	20	2.50	9.47	2.75
	25	12.20	12.20	3.57
Acetic	15	1.08	4.09	1.71
	20	1.43	5.41	2.25
	25	1.80	6.82	2.84
Formic	15	1.42	5.38	1.84
	20	1.90	7.20	2.47
	25	2.40	9.09	3.12

محلول اسید هیدروکلریک و اسیدهای آلی می تواند جهت اسیدکاری چاههای کربناته با دماهای بالا استفاده شود.

د) اسید سیتریک (Citric Acid: C6H8O7)

ترکیبات حاوی آهن در جداره فلزی و خود سازند موجود می باشند که در واکنش با اسید هیدروکلریک به صورت جزئی در اسید به عنوان یون های کلرید محلول می باشند. با مصرف شدن اسید و رسیدن PH به بالای ۲، یون های آهن رسوب می کنند و موجب کاهش تراوایی سازند می گردند. اسید سیتریک اگر به عنوان محلول با اسید هیدروکلریک استفاده شود، از این اتفاق جلوگیری می کند و یون های آهن را به صورت محلول نگه می دارد. البته سازندهایی که حلالیت در اسید آنها کم است مثل سازندهای ماسه سنگ، PH اسید مصرفی به ندرت به بالای ۲ می رسد، پس یون آهن رسوب نداده و نیازی به استفاده از اسید سیتریک در این سیستم نیست. مقدار اسید سیتریک مصرفی نیز به مقدار یون آهن بستگی دارد. ۵۰ Lbm اسید سیتریک اضافه شده به ۱۰۰۰ Gallons اسید هیدروکلریک، ۲۰۰۰ ppm یون آهن را به صورت محلول در اسید نگه می دارد؛ هر ۵۰ lbm اضافه دیگر ۲۰۰۰ ppm یون آهن دیگر را در محلول اسید نگه می دارد و از رسوب آن جلوگیری می کند. جدول (۳) مقدار غلظت کنترل شده یون آهن توسط سیستم های مختلف اسیدی را نشان می دهد:

جدول (۳) مقدار غلظت کنترل شده یون آهن توسط سیستم های مختلف اسیدی

Acid System	Iron concentration control,ppm
SA-2	2000
SA-4	4000
SA-6	6000
SA-8	8000
SA-10	10000

۴- بررسی اسیدهای آلی بر روی مخازن کربناته

برای مشخص کردن نحوه عملکرد و رفتار اسید و مغزه ابتدا باید خصوصیات فیزیکی اولیه مغزه مورد آزمایش را به دقت بررسی کرد. ابتدا آن را با آب سازندی اشباع می کنند تا تخلخل ابتدایی مغزه و سایر خصوصیات آن (از جمله تراوایی اولیه) را به دست آوریم. بعد از اسیدزنی این عمل دوباره تکرار می شود تا میزان تأثیر اسیدهای مختلف بر روی مغزه روشن شود. البته تنها آزمایش حلالیت پذیری برای تعیین نوع اسید کافی نیست. کیفیت و بازدهی اسید را باید با آزمایشات دیگری مانند امولسیون و **sludge** به دقت در نظر گرفت.

۴.۱ اشباع کردن سنگ با آب سازندی

در ابتدا مغزه را برای تمیز کردن از هر گونه ناخالصی مانند ذرات نفت، گل حفاری و آب شور سازندی توسط تولوئن و متانول می شویند. سیال اول برای خارج کردن قطرات نفت و سیال دوم را برای تمیز کردن از آب شور مورد استفاده قرار می دهند. سپس مغزه را خشک کرده و آن را وزن می کنند. آنگاه آن را در دمای 75°C از آب سازندی اشباع می کنند که به این فرآیند، سیلابزنی با آب همراه می گویند. وقتی که مغزه از آب سازندی اشباع شد آن را دوباره وزن می کنند تا وزن آبی را که در فضای متخلخل مغزه قرار گرفته مشخص شود. از آنجایی که چگالی آب سازندی مشخص می باشد می توان حجم فضای خالی را محاسبه کرد. برای بدست آوردن تخلخل باید فضای خالی مغزه بر حجم کل مغزه تقسیم شود. سایر خصوصیات فیزیکی مغزه در جدول (۴) آمده است.

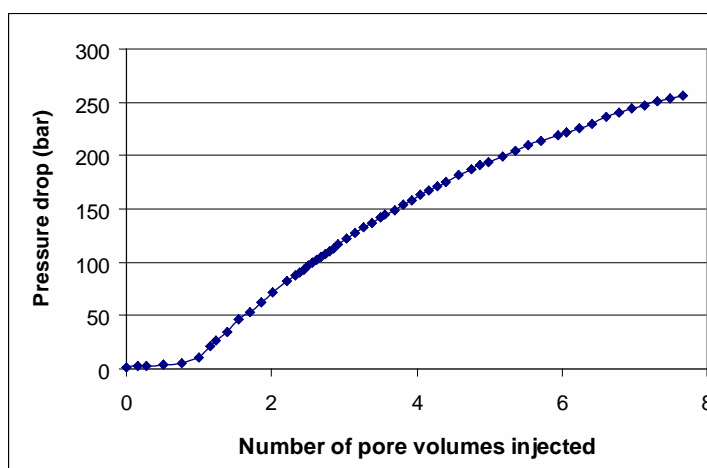
جدول (۴) خصوصیات فیزیکی مغزه

طول	۱۰Cm	وزن مخصوص	۱/۱۵
مساحت سطح مقطع	۳۱/۶۵ cm ²	حجم کل مغزه	۳۱۶/۵cm ³
وزن خشک مغزه	۸۶۸g	حجم فضای خالی	۲۵/۲۲cm ³
وزن مغزه اشباع	۸۹۷g	تخلخل	۸%

به هنگام انجام این آزمایش، اطلاعات مربوط به تراوایی سازند نیز جمع آوری می شود که از آن جمله حجم سیال خارج شده از مغزه و مدت زمان می باشد. از فرمول دارسی برای محاسبه تراوایی استفاده می شود:

$$K=L/A \times \mu w \times 1000 \times \Delta v / \Delta t \times \Delta p \quad (1)$$

زمان اتمام آزمایش هنگامی است که فشار در ابتدا و انتهای نمونه با هم برابر باشد. در این هنگام مشاهده می شود که فشار در ابتدای نمونه افزایش نمی یابد. بنابراین افت فشار در طول نمونه به یک مقدار نزدیک صفر میل می کند. هر چه تراوایی مغزه کمتر باشد فشار در ابتدای نمونه افزایش می یابد (فراتر از حالت عادی) و مدت زمان زیادی طول می کشد تا breakthrough اتفاق بیافتد. در شکل (۳) زیر زمان پایان فرآیند سیلابزنی با آب همراه آمده است.



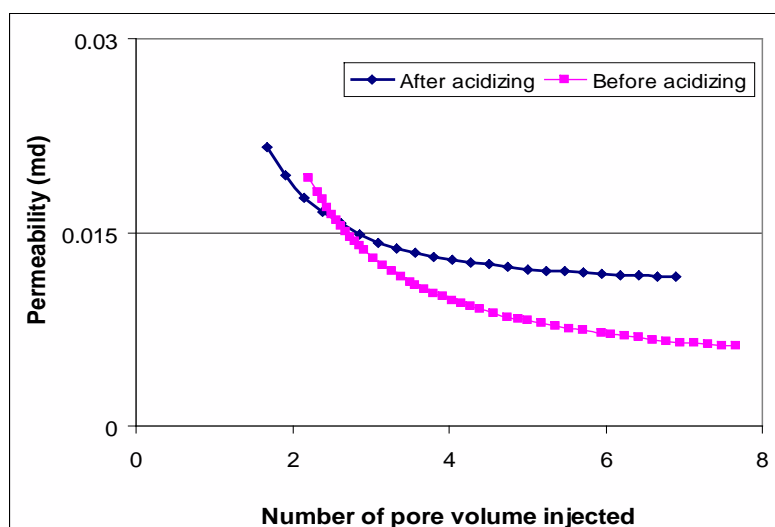
شکل (۳) افت فشار در حین سیلابزنی درون مغزه در مقابل میزان آب مصرف شده

۴،۲ اشباع کردن سنگ با اسید

سنگی را که از آب سازندی اشباع شده در core-holder قرار می دهند و سپس اسید را درون سنگ تزریق می کنند. فشار محدود کننده همواره باید مورد توجه باشد چرا که با برداشته شدن این فشار، سیال موجود درون مغزه از بدنه مغزه خارج می شود. در مواردی که تراوایی اولیه مغزه بسیار پایین باشد تصمیم برای یافتن نوع اسیدکاری اساسی و مهم محسوب می شود. در این حالت اگر اسید معدنی قوی مانند HCL استفاده شود، به دلیل قدرت بالای اسید و سرعت بسیار پایین حرکت اسید در طول مغزه، کل اسید در فضای متخلخل غیر تراوا مصرف می شود و حفره های بزرگ در نزدیکی سطح ورودی مغزه به وجود می آورد و نمی تواند تا انتهای مغزه حرکت کند. در این حال اگر از یک اسید ضعیف آلی استفاده شود به دلیل قدرت بسیار پایین و سطح تماس بسیار کم نمی تواند تراوایی را تا مقدار قابل ملاحظه ای افزایش دهد.

اگر چه مدت زمان بسیار طولانی که درون مغزه باقی می ماند می تواند یک نکته مثبت تلقی شود. بنابراین در این گونه موارد بهتر است از یک نوع اسید هیبریدی استفاده شود تا بتواند هر دو هدف را میسر سازد. هم قدرت اسید زیاد بالا نباشد و هم با سنگ به آرامی واکنش دهد. در این آزمایش از ۱۵٪ HCL-HAC استفاده شده است. دمایی که مغزه در آن مورد آزمایش قرار گرفته نیز برابر 100°C است. زمان پایان آزمایش همانند اشباع کردن سنگ با اسید است. ولی در اینجا یک راه دیگر نیز وجود دارد که آن بررسی PH می باشد. PH اولیه بین ۱/۵ تا ۲ است بنابراین زمان پایان آزمایش وقتی است که PH سیال خروجی برابر مقدار اولیه ورودی باشد. اما در این آزمایش از آنجایی که break through برای اسید اتفاق نمی افتد و فشاری و ورودی از حد تحمل دستگاه فراتر می رود سیال خروجی دارای PH نهایی ۴ است. PH سیالی که ابتدا از سیستم خارج می شود برابر ۷ است چرا که در ابتدای اسیدکاری آب از مغزه خارج می شود.

هر چه تخلخل بالاتر باشد سطحی که اسید با سنگ در تماس است بیشتر می شود بنابراین بازدهی اسیدکاری بالاتر می رود. در این آزمایش تراوایی اولیه برابر 0.0615 md می باشد. ولی بعد از پایان اسیدکاری و اشباع کردن دوباره مغزه با آب سازندی تراوایی به 0.116 md می رسد. این مقدار نیز بسیار پایین است و نمی تواند بهره دهی سازند را به مقدار قابل ملاحظه ای برساند. این بدان معنی است که عملیات اسیدکاری الزاماً مفید نمی باشد. در شکل (۴) تغییرات تراوایی قبل و بعد از اسیدکاری قابل مشاهده می باشند.



شکل (۴) تغییرات تراوایی قبل و بعد از اسیدکاری

۴,۳ آزمایش حلالیت پذیری سنگ درون اسید

در این آزمایش سنگ درون اسید به نسبت وزنی تقریبی ۱ به ۳ قرار می گیرد و در زمان های متفاوت میزان جرمی از سنگ که در اسید حل می شود اندازه گیری می شود. ابتدا نمونه خشک را مرطوب کرده و آن را وزن می کنیم. سپس آن را درون اسید قرار داده و در هر بار خروج سنگ از اسید نمونه را می شویم و سپس آن را وزن می کنیم. این عمل برای صرفه جویی در زمان و حذف یک سری اعمال غیر ضروری مانند خشک کردن نمونه پس از خروج از اسید می باشد. در این آزمایش از سه نوع اسید استفاده شده است:

10%Acetic Acid, 80.20%Acetic Acid, 15.10%Hcl-Acetic Acid

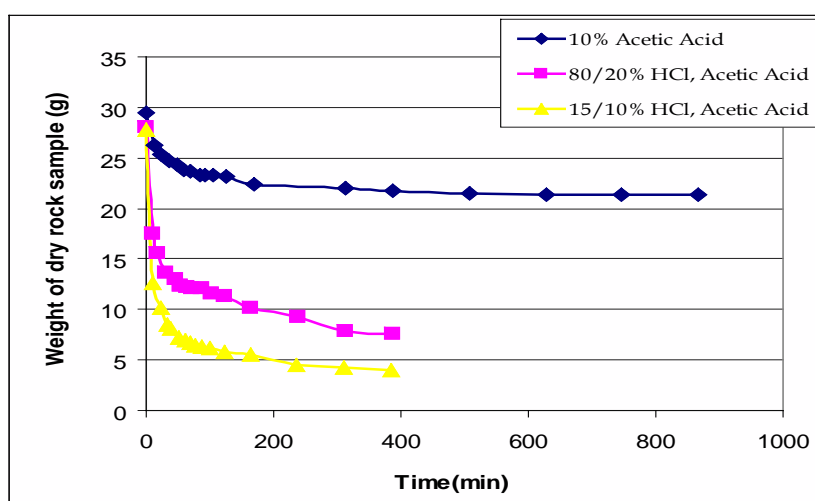
همانطوری که در شکل زیر دیده می شود حلالیت پذیری سنگ در اسید اولی کمترین و در اسید سوم بیشترین مقدار می باشد. البته اسید و سنگ درون کوره تا 100°C گرم می گیرد تا مشابه شرایط تقریبی مخزن باشد. وزن نمونه در اسید اولی بیشتر از بقیه است که نشان از حلالیت پذیری پایین سنگ در این نمونه اسید دارد. این بدان معناست که از دیدگاه حلالیت پذیری در اسیدزنی، اسید سومی از بقیه مفیدتر است. شکل (۵) وزن سنگ در حالت خشک در سه اسید متفاوت را نشان می دهد.

هر چه اسید بیشتر مصرف شود PH بیشتر کاهش می یابد. اسید اولی در اثر حلالیت کمتر، کاهش PH چندان به نظر نمی رسد. هر چه اسید قوی تر باشد یون های بیشتری را در خود حل می کند. جدول (۶) میزان یونهای متفاوت در اسید های مختلف را نشان می دهد. در شکل (۶) مقادیر PH سه اسید در طی زمان آزمایش آمده است. مفهوم نرمالیت این است که به اسید چه حجمی از محلول یک نرمال NaOH یا سود سوزآور اضافه کنیم تا اسید خنثی شود. هر چه اسید قویتر باشد نرمالیت بالاتری دارد. نکته قابل توجه این است که اسیدهای مورد آزمایش که به صورت عمده هیبریدی می باشند، به دلیل شرایط ترمودینامیکی به طور کامل واکنش نمی دهند و قدرت اسیدی در عمل با قدرت اسیدی در تئوری یکسان نیست. $10/15\% \text{HCL-Acetic Acid}$ از اسید $20/18\% \text{HCL-Acetic Acid}$ از نظر تئوری ضعیف تر است ولی در واکنش بیشتر پیشرفت می کند و در حقیقت نرمالیت بالاتری دارد. در شکل (۷) نرمالیت اسیدها در گذر زمان و کاهش آنها آمده است.

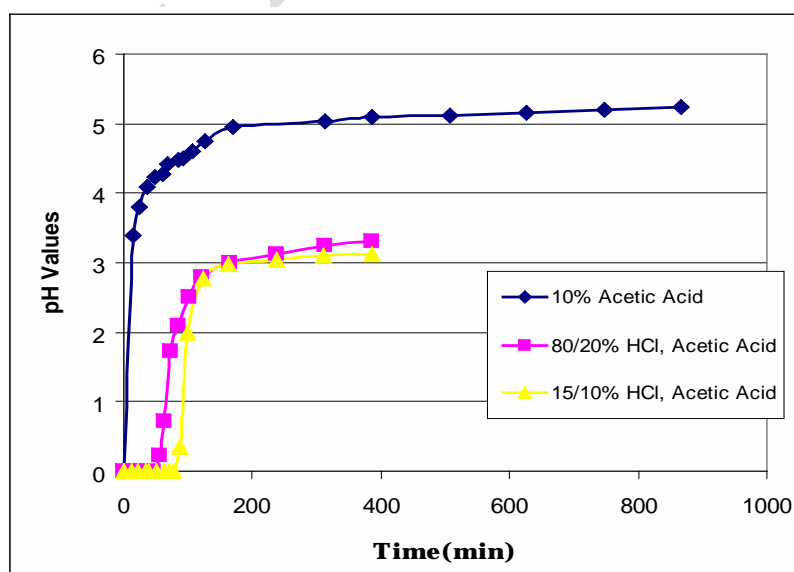
جدول (۵) میزان یونهای متفاوت در اسیدهای متفاوت

Type of Acid	Time(min)	Ca(g/lit)	Mg(g/lit)	Na(g/lit)	Fe(mg/lit)
10%Acetic Acid	37	6.4	0.1	0.28	7.3
10%Acetic Acid	69	13	0.16	0.28	9
10%Acetic Acid	239	24	0.23	0.29	16.9
10%Acetic Acid	867	39	0.37	0.44	12.3

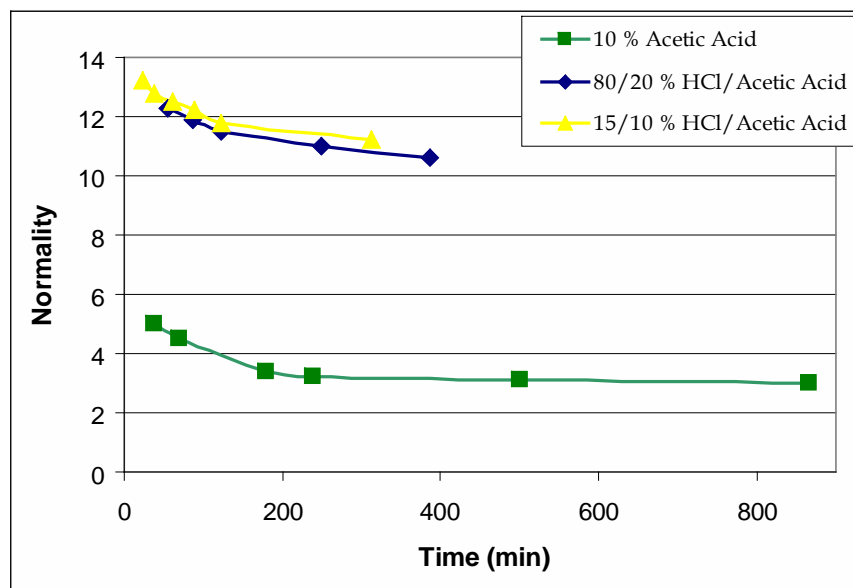
80.20%HCL/Acetic Acid	19	41	0.64	0.28	36
80.20%HCL/Acetic Acid	55	56	0.88	0.30	37
80.20%HCL/Acetic Acid	86	61	0.89	0.32	38
80.20%HCL/Acetic Acid	386	76	1	0.37	36
15.10%HCL/Acetic Acid	23	55	0.44	0.29	40
15.10%HCL/Acetic Acid	39	65	0.51	0.30	40
15.10%HCL/Acetic Acid	88	71	0.57	0.33	45



شکل (۵) وزن سنگ در حالت خشک در سه اسید متفاوت



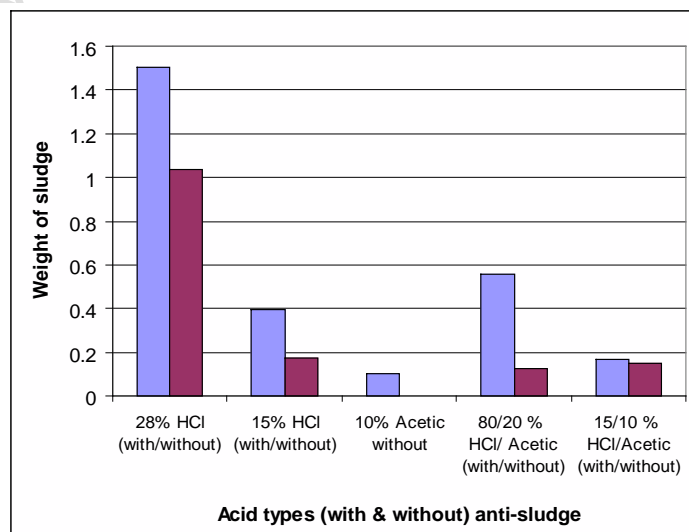
شکل (۶) مقادیر PH سه اسید در طی زمان آزمایش



شکل (۷) نرمالیتته اسیدها در گذر زمان و کاهش آنها.

۴,۴ آزمایش تشکیل Sludge

بعضی از انواع نفت ها درون اسید، موادی را به صورت ته نشین باقی می گذارند که به آنها **sludge** یا لخته گفته می شود. اسید و نفت به مقادیر حجمی برابر، درون یک محفظه یا لوله آزمایش تمیز ریخته می شوند. سپس به شدت تکان داده می شوند تا به خوبی در هم مخلوط شوند و فرصت واکنش به آنها داده شود. آنگاه مخلوط درون یک حمام در دمایی برابر دمای سازند قرار می گیرد و مدت زمان استاندارد API ۲۴ ساعت می باشد. سپس مخلوط را از روی یک کاغذ صافی با مش ۱۰۰ عبور می دهند. اگر هیچ ماده جامدی روی سطح مش قرار نگیرد بدان معناست که هیچ **Sludge** تشکیل نشده است. اگر ماده جامدی روی کاغذ صافی بنشیند آن را با آب و **soltrol** ۱۳۰ کاملاً می شویند تا پارافین و امولسیون را از بین ببرند. سپس میزان مواد جامد باقیمانده روی کاغذ صافی را در حالت خشک گزارش می کنند. در شکل (۸) وزن لخته های به دست آمده در اسیدهای مختلف در گذر زمان برای دو حالت حضور و عدم حضور **anti-sludge** نشان داده شده است.



شکل (۸) وزن لخته های به دست آمده در گذر زمان

۴,۵ آزمایش امولسیون

در این آزمایش هدف این است که نشان دهیم اسید و نفت پس از مخلوط شدن تا چه حدی از هم جدا می شوند. هر چه خاصیت جدا شدن آنها قوی تر باشد مطلوب تر است. برای اینکه هر چه خاصیت جدایش آنها بیشتر باشد اسید با جدا شدن از نفت روی سطح سنگ می نشیند و با سنگ واکنش می دهد. اما اگر نتواند از حالت مخلوط در نفت جدا شود نمی تواند با اسید واکنش دهد و عملاً سودمند نخواهد بود. مخلوط اولیه تقریباً ۱۰۰ سی سی می باشد و اسید به دلیل چگالی بالاتر در زیر قرار می گیرد و نفت در بالای لوله آزمایش. بنابراین عدد بالایی میزان حجم نفت و عدد پایینی میزان اسید را نشان می دهند. مثلاً در حالت ۶۰/۴۰، میزان نفت ۶۰ سی سی و میزان اسید ۴۰ سی سی خواهد بود که نشان دهنده جدایش خوبی بین نفت و اسید است. در اسید زنده (۲۸٪) HCL جدایش به خوبی صورت می گیرد که این بدان معناست که مخلوط اسید و نفت در محیط به خوبی از هم جدا می شوند و اسید می تواند روی سطح سنگ بنشیند و آن را در خود حل کند. هر چند که اسید مصرف شده، جدایش خوبی نشان می دهد اما به اندازه حالت زنده جدایش صورت نمی گیرد. مخلوط اسید استیک و اسید هیدروکلریک زنده نسبت به حالت مصرف شده جدایش بهتری نشان می دهد. افزایش ها در میزان جدایش تأثیر زیادی می توانند داشته باشند. مخلوط اسید استیک و اسید هیدروکلریک در حالت مصرف شده جدایش بهتری دارد، ولی به طور کلی بین اسید و نفت جدایش خوبی به وجود می آید که البته در حضور افزایش این تأثیر بیشتر است. اما اسید استیک (۱۰٪) از نفت جدا نمی شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که اسید آلی نباید به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد. نتیجه می شود بسته به نفوذپذیری سازند از فرمولاسیون اسید مناسب استفاده گردد. در صورت وجود نفوذپذیری بالای سازند، اسید قوی تر (اسید با غلظت بیشتر) مناسب تر به نظر می رسد. همچنین در شرایطی که یک نوع اسید خاص مورد استفاده قرار گیرد، در صورت نفوذپذیری بیشتر، نرخ تزریق بالاتری مورد نیاز خواهد بود.

در صورت نفوذپذیری پایین سازند (نفوذپذیری کمتر از یک میلی داری) اسیدهای قوی مثل HCL توصیه نمی گردد و استفاده از اسیدهای تأخیری مطلوب تر و کارسازتر خواهد بود. استفاده از اسیدهای آلی از قبیل اسید استیک در صورتی که دمای سازند پایین است به علت سرعت پایین واکنش، مناسب نیست. ولی چنانچه دمای سازند بالا (بالتر از ۲۵۰ °F) باشد می توان از این نوع اسیدها استفاده کرد. در مطالعات آزمایشگاهی اسیدهای هیبریدی چندان باعث بهبود نفوذپذیری سازند نگردید. در شرایطی که اسید کلریدریک با غلظت های ۱۵ درصد و ۲۸ درصد قابل استفاده باشد نرخ تزریق اسید ۲۸ درصد نسبت به ۱۵ درصد باید بیشتر انتخاب گردد و چنانچه نرخ تزریق مورد نظر باعث ایجاد شکست سازند شود اسید ۱۵ درصد باید انتخاب گردد. در شرایطی که نفوذپذیری سنگ کمتر از ۰/۱ میلی داری باشد عملیات Matrix Acidizing توصیه نمی شود و به جای آن باید از عملیات Acid Fracturing استفاده گردد. جدول (۶)

آزمایش امولسیون برای اسید زنده در حضور افزایش

جدول (۶) آزمایش امولسیون برای اسید زنده در حضور افزایش.

Time(min)	28%HCL	15.10HCL, Acetic acid(95ml)	80.20%HCL, Acetic Acid	10%Acid Acetic
5	80.20	50.45	66.34	Single phase
10	70.30	50.45	66.34	99.5/0.5
15	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5
30	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5
45	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5
60	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5

90	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5
120	65.35	50.45	66.34	99.5/0.5
240	65.35	49.46	66.34	99.5/0.5
360	64.36	49.46	66.34	99.5/0.5
600	63.37	48.47	66.34	99.5/0.5
1080	60.40	48.48	66.34	99.5/0.5
1440	60.40	45.50	66.34	99.5/0.5

جدول (۸) آزمایش امولسیون برای اسید مصرف شده در حضور افزایش

Time(min)	28%HCL	15.10HCL,Acetic acid(95ml)	80.20%HCL,Acetic Acid	10%Acid Acetic
5	Single phase	Single phase	55.40	Single phase
10	68.25	Single phase	55.40	Single phase
15	63.30	66.32	55.40	Single phase
30	58.35	62.36	55.40	Single phase
60	56.37	58.40	55.40	Single phase
1080	46.47	58.41	50.45	Single phase
1200	45.48	58.41	48.47	Single phase
1350	45.48	57.42	48.47	Single phase
1440	45.48	57.42	47.48	Single phase
1560	45.48	-	47.48	Single phase

۵- نتیجه گیری

استفاده از اسید های آلی باعث می شود که افت فشار در طول نمونه به یک مقدار نزدیک صفر میل می کند. هر چه تراوایی مغزه کمتر باشد فشار در ابتدای نمونه افزایش می یابد (فراتر از حالت عادی) و مدت زمان زیادی طول می کشد تا breakthrough اتفاق بیفتد. بررسی ها نشان داد که استفاده از اسید هیبریدی در مواقعی که نیاز است که هم قدرت اسید زیاد بالا نباشد و هم به آرامی با سنگ واکنش دهد بهترین انتخاب می باشد. برای صرفه جویی در زمان و حذف یکسری اعمال غیر ضروری، میتوان از آزمایش حلالیت پذیری درون سنگ اسید استفاده کرد. آزمایش امولسیون نشان داد که اسید و نفت پس از مخلوط شدن تا چه حدی از هم جدا می شوند.

منابع

- [1] B.B.Williams, J.L.Giadley and R.S.Schechter: "Acidizing Fundamentals", Dallas Society of petroleum Engineers, 1979.
- [2] Kalfayan Leonard: "production Enhancement with Acid stimulation" Penn Well, 2000.
- [3] O'Driscoll Kieran: "Acidizing Concepts and Design", BJ Co, 1995.
- [4] R.L.Thomas, Alen Saxon, and A.W.Milne: "The Use of coiled Tubing During Matrix Acidizing of Carbonate Reservoir Completed in Horizontal, Deviated, and Vertical well", SPE, 1998