

بررسی عملکرد اسیدهای آلی روی سنگ‌های کربناته

◀ صالح گودرزیان

چکیده:

بهره‌دهی چاه‌های نفت و گاز پس از مدتی تولید به دلیل صدمات سازندگی کاهش می‌یابد. یکی از راه‌های مؤثر برای به حداقل رساندن ضریب پوسته اسیدکاری است که در مخازن کربناته بسیار متداول است. البته حفره باز چاه به منظور جریان دادن چاه بلافاصله بعد از حفاری نیز اسیدکاری می‌شود. متداول‌ترین اسید مورد استفاده اسید هیدروکلریک است اما لزوماً مناسب‌ترین اسید برای همه مخازن یا همه نوع سنگ مخزن نیست. بررسی رفتار و عملکرد اسید و سنگ نیاز به آزمایشات متعدد و دقیق دارد. انتخاب نادرست نوع اسید و ترکیب شیمیایی آن حتی می‌تواند منجر به افزایش صدمه سازندگی شود. مقاله حاضر گزارش کاملی از آزمایش‌های انجام شده بر روی یک سنگ کربناته از مخازن میدان اهواز است. آزمایش‌های انجام شده بر طبق اصول و استانداردهای پژوهشگاه صنعت نفت می‌باشند. آزمایش‌های انحلال‌پذیری استاتیک، امولسیون، Sludge و همچنین فرآیند اسیدزنی (برای اندازه‌گیری میزان افزایش تراوایی) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در پایان نتیجه‌گیری شده که در چه صورتی اسیدکاری می‌تواند مفید باشد زیرا عملیات اسیدکاری در بعضی شرایط نمی‌تواند باعث افزایش تراوایی قابل ملاحظه‌ای شود و می‌تواند خود باعث ایجاد شکل دیگری از صدمه سازندگی شود.

واژه‌های کلیدی: صدمه سازندگی، اسید، حلالیت، نفوذپذیری، امولسیون، Sludge

مقدمه:

در میدان اهواز به دست آمده است. در ابتدا مغزه را برای تمیز کردن از هر گونه ناخالصی مانند ذرات نفت، گل حفاری و آب شور سازندگی توسط تولوئن و متانول می‌شویند. سیال اول برای خارج کردن قطرات نفت و سیال دوم را برای تمیز کردن از آب شور مورد استفاده قرار می‌دهند. سپس مغزه را خشک کرده و آن را وزن می‌کنند. سپس آن را در دمای 75°C از آب سازندگی اشباع می‌کنند که به این فرآیند، سیلاب‌زنی با آب همراه (Formation water flooding) می‌گویند.

وقتی که مغزه از آب سازندگی اشباع شد آن را دوباره وزن می‌کنند تا وزن آبی را که در فضای متخلخل مغزه قرار گرفته مشخص شود. از آنجایی که چگالی آب سازندگی مشخص می‌باشد می‌توان حجم فضای خالی را محاسبه کرد. برای به دست آوردن تخلخل باید فضای خالی مغزه بر حجم کار مغزه تقسیم شود. سایر خصوصیات فیزیکی مغزه در جدول

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

۱- اشباع کردن سنگ با آب سازندگی

مغزه مورد آزمایش از عمق $3476/1$ تا $3476/23$ متر از سطح دریا

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی مغزه مورد آزمایش

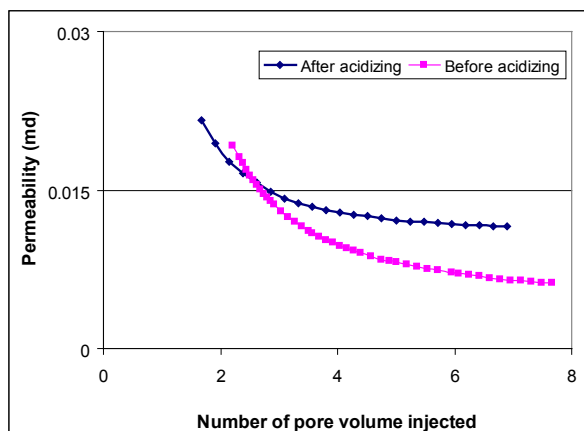
1.15	وزن مخصوص	10 cm	طول
316.5 cm ³	حجم کل مغزه	31.65 cm ²	مساحت سطح مقطع
25.22 cm ³	حجم فضای خالی	868 g	وزن مغزه خشک
0.079 ~ 8%	تخلخل	897 g	وزن مغزه اشباع

می‌آورد و نمی‌تواند 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 نمی‌تواند تراوایی را تا مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد. گرچه مدت زمان بسیار طولانی که از درون مغزه باقی می‌ماند می‌تواند یک نکته مثبت محسوب شود. بنابراین در این گونه موارد بهتر است از یک نوع اسید هیبریدی استفاده شود تا بتواند هر دو هدف را میسر سازند. هم قدرت اسید زیاد بالا نباشد و هم با سنگ به آرامی واکنش دهد. در این آزمایش از اسید ۱۵٪ HCl-HAC استفاده شده است. دمایی نیز که مغزه در آن مورد آزمایش قرار گرفته نیز برابر ۱۰۰ °C است و افزودنی‌ها نیز به شرح زیر می‌باشند:

Anti - corrosion TCI 122 (2 ml), Anti - sludge TCI 131 (0.2ml), Surfactant TCI1931 (0.4ml)

زمان پایان آزمایش همانند اشباع کردن سنگ با اسید است. ولی در اینجا یک راه دیگر نیز وجود دارد که آن بررسی pH می‌باشد. 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 نمی‌افتد و فشار ورودی از حد تحمل دستگاه فراتر می‌رود سیال خروجی دارای pH نهایی ۴ است. pH سیالی که ابتدا از سیستم خارج می‌شود برابر ۷ است چرا که در ابتدای اسیدکاری آب از مغزه خارج می‌شود.

هرچه تخلخل بالاتر باشد سطحی که اسید با سنگ در تماس است بیشتر می‌شود بنابراین بازدهی اسیدکاری بالاتر می‌رود. در این آزمایش تراوایی اولی برابر 0.00615md می‌باشد. ولی بعد از پایان اسیدکاری و اشباع کردن دوباره مغزه با آب سازندی تراوایی به 0.0116md می‌رسد. این مقدار نیز بسیار پایین است و نمی‌تواند بهره‌دهی سازند را به مقدار قابل ملاحظه‌ای برساند. این بدان معنی است که عملیات اسیدکاری الزاماً مفید نمی‌باشد. در شکل ۲ تغییرات تراوایی قبل و بعد از اسیدکاری قابل مشاهده می‌باشند.



شکل ۲- تغییرات تراوایی قبل و بعد از اسیدکاری

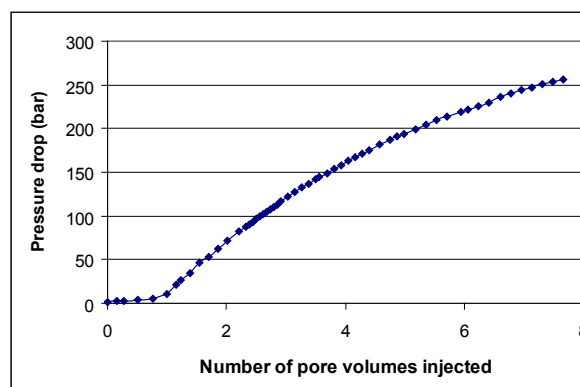
آمده است.

به هنگام انجام این آزمایش، اطلاعات مربوط به تراوایی سازند نیز جمع‌آوری می‌شود که از جمله آنها حجم سیال خارج شده از مغزه و مدت زمان می‌باشد. از فرمول دارسی برای محاسبه تراوایی استفاده می‌شود:

$$K = \frac{L}{A} \times \mu_w \times 1000 \times \frac{\Delta V}{\Delta t \times \Delta p} \quad (1)$$

که در اینجا L طول نمونه (cm)، A مساحت سطح مقطع (cm²)، μ_w گرانیوی (cp)، ΔV حجم سیال خارج شده از مغزه (cm³), Δt بازه‌های زمان و Δp افت فشار (bar) می‌باشند.

زمان اتمام آزمایش هنگامی است که فشار در ابتدا و انتهای نمونه با هم برابر باشد. در این هنگام مشاهده می‌شود که فشار در ابتدای نمونه افزایش نمی‌یابد. بنابراین افت فشار در طول نمونه به یک مقدار نزدیک صفر میل می‌کند. هرچه تراوایی مغزه کمتر باشد فشار در ابتدای نمونه افزایش می‌یابد (فراتر از حالت عادی) و مدت زمان زیادی طول می‌کشد تا breakthrough اتفاق بیافتد. در شکل ۱ زمان پایان فرآیند سیلاب‌زنی با آب همراه آمده است.



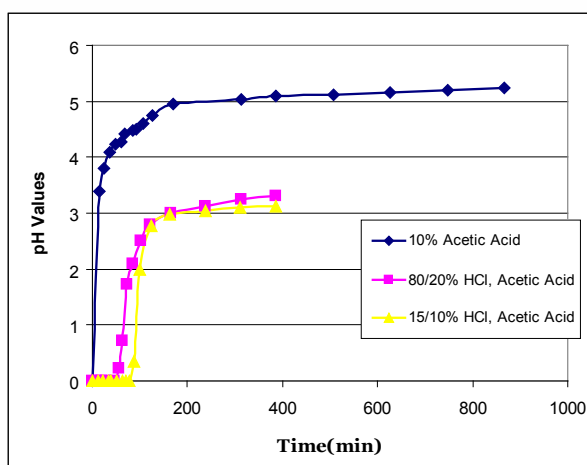
شکل ۱- افت فشار در حین سیلاب‌زنی درون مغزه در مقابل میزان حجم آب مصرف شده

۲- اسیدزنی (اشباع کردن سنگ با اسید)

سنگی را که از آب سازندی اشباع شده در Core-holder قرار می‌دهند و سپس اسید را درون سنگ تزریق می‌کنند. فشار محدودکننده همواره باید مورد توجه باشد چرا که با برداشته شدن این فشار، سیال موجود درون مغزه از بدنه مغزه خارج می‌شود. در مواردی که تراوایی اولیه مغزه بسیار پایین باشد تصمیم برای یافتن نوع اسیدکاری اساسی و مهم محسوب می‌شود 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 غیرتراوا (یا تراوایی بسیار کم) مصرف می‌شود و حفره‌های بزرگ در نزدیکی سطح ورودی مغزه به وجود

۳- آزمایش حلالیت‌پذیری سنگ درون اسید

هر چه اسید بیشتر مصرف شود pH بیشتر کاهش می‌یابد. اسید اولی در اثر حلالیت کمتر، کاهش Ph چندان به نظر نمی‌رسد. هر چه اسید قوی‌تر باشد یون‌های بیشتری را در خود حل می‌کند. در شکل ۴ مقادیر pH سه اسید در طی زمان آزمایش آمده است. مفهوم نرمالیتته این است که به اسید چه حجمی از محلول یک نرمال NaOH یا سود سوزآور اضافه کنیم تا اسید خنثی شود. هرچه اسید قوی‌تر باشد نرمالیتته بالاتری دارد. نکته قابل توجه این است اسیدهای مورد آزمایش که به طور عمده هیبریدی می‌باشند، به دلیل شرایط ترمودینامیکی به طور کامل واکنش نمی‌دهند و قدرت اسید در عمل با قدرت اسیدی در تئوری یکسان نیست. HCl-Acetic Acid (۱۵/۸۰٪) از اسید (۲۰/۸۰٪) پیشرفت می‌کند و در حقیقت نرمالیتته بالاتری دارد. در شکل ۵ نرمالیتته اسیدها در گذر زمان و کاهش آنها آمده است.

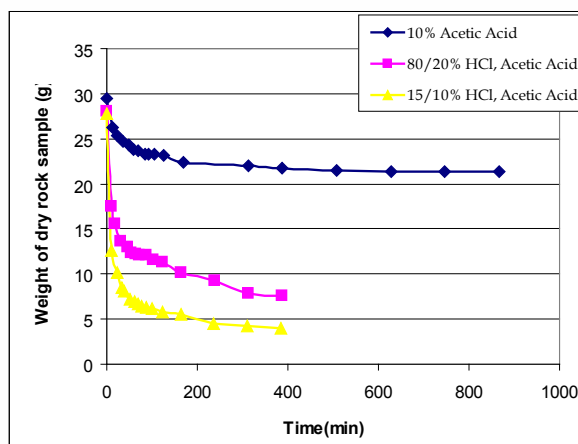


شکل ۴- مقادیر pH سه اسید در طی زمان آزمایش

در این آزمایش سنگ درون اسید به نسبت وزنی تقریبی ۱ به ۳ قرار می‌گیرد و در زمان‌های متفاوت میزان جرمی از سنگ که در اسید حل می‌شود اندازه‌گیری شود. ابتدا نمونه خشک را مرطوب کرده و آن را وزن می‌کنیم. سپس آن را درون اسید قرار داده و در هر بار خروج سنگ از اسید نمونه را می‌شوئیم و سپس آن را وزن می‌کنیم. این عمل برای صرفه‌جویی در زمان و حذف یک سری اعمال غیرضروری مانند خشک کردن نمونه پس از خروج از اسید می‌باشد. در این آزمایش از سه نوع اسید استفاده شده است:

10% Acetic Acid • 80/20% HCl- Acetic Acid • 15/10% HCl-Acetic Acid.

همانطوری که در شکل ۳ دیده می‌شود حلالیت‌پذیری سنگ در اسید اولی کمترین و در اسید سوم بیشترین مقدار می‌باشد. البته اسید و سنگ درون کوره تا ۱۰۰ °C گرما می‌گیرد تا مشابه شرایط تقریبی مخزن باشد. وزن نمونه در اسید اولی بیشتر از بقیه است که نشان از حلالیت‌پذیری پایین سنگ در این نمونه اسید است. این بدان معناست که از دیدگاه حلالیت‌پذیری در اسیدزنی، اسید سوم از بقیه مفیدتر است. این نتیجه به وضوح در جدول ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۳- وزن سنگ در حالت خشک در سه اسید متفاوت

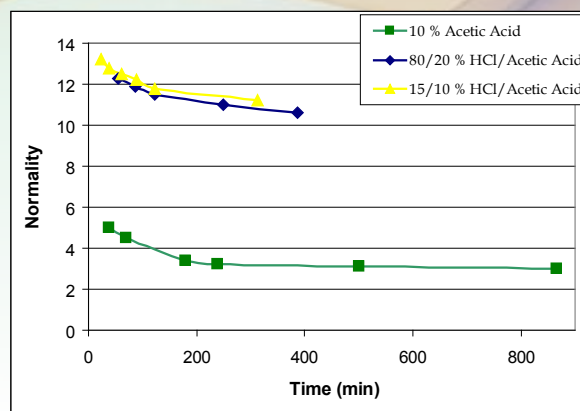
جدول ۲- میزان یون‌های متفاوت در اسیدهای متفاوت

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	0.3	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	0.3	40
15/10 % HCl/Acetic Acid	88	71	0.57	0.33	45
15/10 % HCl/Acetic Acid	311	84	0.66	0.37	40

حالت خشک گزارش می‌کنند. در شکل ۶ وزن لخته‌های به دست آمده در اسیدهای مختلف در گذر زمان برای دو حالت حضور و عدم حضور anti-sludge نشان داده شده است.

۵- آزمایش امولسیون

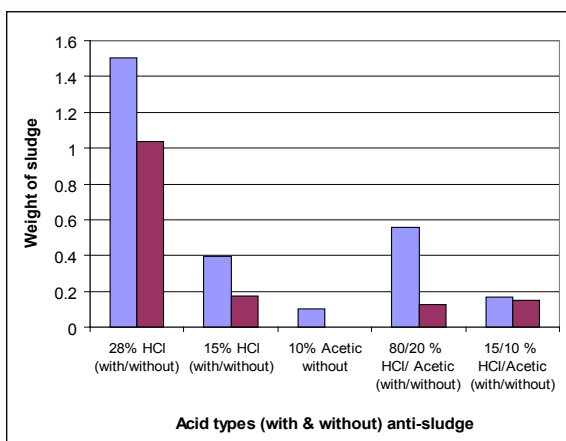
در این آزمایش هدف این است که نشان دهیم اسید و نفت پس از مخلوط شدن تا چه حدی از هم جدا می‌شوند. هرچه خاصیت جدا شدن آنها قوی‌تر باشد مطلوب‌تر است. برای اینکه هرچه خاصیت جدایش آنها بیشتر باشد اسید با جدا شدن از نفت روی سطح سنگ می‌نشیند و با سنگ واکنش می‌دهد. اما اگر نتواند از حالت مخلوط در نفت جدا شود نمی‌تواند با اسید واکنش دهد و عملاً سودمند نخواهد بود.



شکل ۵- نرمالیت اسیدها در گذر زمان و کاهش آنها

۴- آزمایش تشکیل Sludge

بعضی از انواع نفت‌ها درون اسید، موادی را به صورت ته‌نشین باقی می‌گذارند که به آنها Sludge یا لخته گفته می‌شود. اسید و نفت به مقادیر حجمی برابر، درون یک محفظه یا لوله آزمایش تمیز ریخته می‌شوند. سپس به شدت تکان داده می‌شوند 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 می‌گیرد و مدت زمان استاندارد API، ۲۴ ساعت می‌باشد. سپس مخلوط را از یک کاغذ صافی با مش ۱۰۰ عبور می‌دهند. 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 می‌شویند تا پارافین و امولسیون را از بین ببرند. سپس میزان مواد جامد باقیمانده روی کاغذ صافی را در



شکل ۶- وزن لخته‌های به دست آمده در گذر زمان

جدول ۳- آزمایش امولسیون برای اسید زنده در حضور افزایه

Time (min)	28% HCl	15/10% HCl, Acetic Acid (95 ml)	80/20% HCl, Acetic Acid	10 % Acetic Acid
5	80/20	50/45	66/34	Single Phase (no separation)
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 ۴- آزمایش امولسیون برای اسید مصرف شده در حضور افزایه

Time (min)	28% HCl (93 ml)	15/10% HCl, Acetic Acid (98 ml)	80/20% HCl, Acetic Acid (95 ml)	10 % Acetic Acid
5	Single Phase (no separation)	Single Phase	55/40	Single Phase (no separation)
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	56/42	47/48	Single Phase
1560	45/48		47/48	Single Phase

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 (امولسیون) مطلوب تر و کارسازتر به نظر می رسد. استفاده از اسیدهای آلی از قبیل اسید استیک در صورتی که دمای سازندی 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 (مخلوطی از اسید استیک و اسید کلریدریک به نسبت های متفاوت) 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 در 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 گردد و به جای آن باید از عملیات Acid Fracturing استفاده شود.

منابع:

[1]. Saleh Goodarzian: « Performance Investigation of Organic Acids on Carbonate Rocks» Master Degree Final Thesis (In Collaboration with Research Institute of Petroleum Industry, RIPI), Tehran, July 2007.

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. با توجه به جدول ۳، در اسید زنده (۲۸٪) HCl (یعنی اسیدی که قبلاً مصرف نشده است یا Fresh Acid) 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، با توجه به جدول ۴، نیز جدایش خوبی نشان می دهد اما به اندازه حالت زنده جدایش صورت نمی گیرد. مخلوط اسید HCl/Acetic Acid (۱۰/۱۵٪) زنده نسبت به حالت مصرف شده جدایش بهتری نشان می دهد. افزایه ها در میزان جدایش تأثیر زیادی می توانند داشته باشند. مخلوط اسید HCl/Acetic Acid (۲۰/۸۰٪) 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 افزایه این تأثیر بیشتر است. اما اسید Acetic Acid (۱۰٪) از نفت جدا نمی شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که اسید آلی نباید به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجه گیری:

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 می گیرد، در صورت نفوذپذیری بیشتر،