

# بهبود فرمولاسیون گل حفاری از گروه‌های عاملی هیدروکسی به آمینی در گل پایه آبی جهت کاهش آسیب سازندی ناشی از نفوذ صافاب در مخازن کربناته

کاوه ابراهیم زاده<sup>۱</sup> و محمدرضا رسایی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه مهندسی نفت، پردیس بین‌المللی کیش، دانشگاه تهران، کیش، ایران

۲- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۲

## چکیده

آسیب سازندی در ناحیه نزدیک دیواره چاه، امروزه به یکی از موانع مهم در مسیر تولید از چاه‌های نفتی بدل شده است. یکی از جنبه‌های مغفول مانده آسیب سازند، آسیب وارده در اثر نفوذ فیلترات گل حفاری به درون سازند می‌باشد. گل حفاری پایه آبی، با توجه به حضور پلیمرها و ترکیبات دارای سایز میکرون و بسیار ریز، در اثر نفوذ به سازند سبب تغییرات مرتبط با خواص الکتروستاتیکی و جریانی سطح سنگ شده و سبب عوارض مختلف نظیر کاهش سطح تولید سیالات هیدروکربنی، افزایش برش آب تولیدی، تغییر در ترشوندگی مخزن و تغییر در تراوایی نسبی سنگ مخزن می‌شود. در این مطالعه نمونه سنگ مخزن فرآوری شده از مخازن جنوب ایران تهیه شد و با بهره‌گیری از نمونه نفت خام واقعی، محیط مخزن و تماس نفت-سنگ در محیط آزمایشگاه با استفاده از دستگاه تزریق مغزه شبیه‌سازی شد. نمونه گل حفاری بر اساس فرمولاسیون عمومی پرمصرف بروی دکل‌های حفاری نفت و گاز و دارای تاییده از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد و فیلترات آن با استفاده از دستگاه فیلترپرس جداسازی و به درون سنگ مخزن تزریق شد. بررسی انجام شده بر روی خواص الکتروستاتیکی مغزه تمیز، مغزه آلوده به نفت خام و مغزه آغشته به فیلترات نشان داد، فیلترات گل حفاری عمومی مصرف شده در صنعت سبب تغییر ترشوندگی سطح سنگ از نفت دوست به آب‌دوست می‌شوند و به‌طور قابل توجهی نیروی موینگی اعمال شده به سیال هیدروکربنی تراوایی نسبی فاز نفتی را در جهت کاهش تولید نفت از مخازن کاهش می‌دهد. اما فرمولاسیون جدیدی از گل حفاری جایگزین شده مبتنی بر حضور گروه عاملی آمین به جای هیدروکسیل نشان داد، تغییر ترشوندگی در اثر تزریق فیلترات گل حفاری بهبود یافته به مخزن به طرز قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین نمونه گل حفاری جدید تاثیر منفی بر جریان سیال هیدروکربنی درون خلل و فرج نخواهد داشت و استفاده از مواد جدید جایگزین باعث افزایش تولید نفت از مخازن می‌گردد.

کلمات کلیدی: تراوایی نسبی، ترشوندگی، گروه عاملی هیدروکسیل، گروه عاملی آمین و گل حفاری

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2024.5325.3372)  
mrasaei@ut.ac.ir

## مقدمه

سیالات حفاری یابنه اصطلاح رایج گل‌های حفاری، نقش اساسی در حفاری چاه‌های نفت و گاز دارند این سیالات به‌گونه‌ای فرمول‌بندی شده‌اند تا انواعی از عملیات را تحت محدوده وسیعی از دماها، فشارها و سنگ مخزن‌های متفاوت به انجام برسانند. شیمی فاز مایع، تعیین‌کننده نوع و مقدار مواد لازم برای حفظ چگالی، گرانشی و خواص سیال می‌باشد. براساس تجربه‌های گذشته، گل‌های امولسیون «سیستم‌های انتخابی» برای حفاری چاه‌های چالش برانگیز خشکی، فلات قاره و آب‌های عمیق به‌منظور به حداقل رساندن خطر، به حداکثر رساندن عملکرد حفاری و کاهش هزینه‌ها طراحی شده‌اند. گل‌های مبتنی بر پایه‌آبی معمولی مزایای انطباق با محیط زیست، لجستیک جذاب و هزینه واحد نسبتاً پایین را ارائه می‌دهند. چاه‌های حفر شده در مخازن هیدروکربوری عامل ارتباط سطح و مخزن هستند. مهم‌ترین کاربردهای یک چاه، تولید سیالات هیدروکربوری و نیز تزریق سیالات گوناگون از جمله آب یا گاز با هدف ازدیاد برداشت و یا دفع پساب می‌باشد [۱]. قابلیت تولید و نیز قابلیت تزریق‌پذیری از جمله شاخص‌های اصلی یک مخزن هیدروکربنی محسوب می‌شوند. یک سازند با تخلخل زیاد و نفوذپذیری بالا، در ازای میزان مشخصی از افت فشار، توان انتقال حجم بیشتری سیال از مخزن به چاه را در مقایسه با یک سازند با تخلخل و نفوذپذیری کمتر فراهم می‌آورد. به هنگام تزریق به چنین سازندی نیز، امکان تزریق سیال با دبی‌های بالاتر وجود دارد. پدیده آسیب سازند به هرگونه فرآیند مضر اطلاق می‌شود که با تأثیر بر روی سازند مخزنی و به‌ویژه تراوایی سنگ مخزن، قابلیت تولید یک چاه نفتی یا گازی و یا قابلیت تزریق‌پذیری یک چاه را نسبت به حالت طبیعی آن کاهش دهد. بنابراین آسیب سازند یک پدیده نامطلوب است که در صورت بروز می‌تواند مشکلات عملیاتی و زیان‌های اقتصادی فراوانی ایجاد کند.

کاهش نرخ تولید یا دبی نفت و گاز از چاه، کاهش نرخ قابل تزریق آب و گاز به درون سازند، افزایش افت فشار در اثر تولید و کوتاه شدن عمر مخزن و نهایتاً کاهش ذخایر هیدروکربنی که تولید آنها با رعایت صرفه اقتصادی مقدور نمی‌باشد، همگی از آثار آسیب سازند هستند [۲ و ۳]. شدت آسیب سازند بستگی به عواملی از جمله نوع آسیب دارد. پدیده آسیب سازند می‌تواند در تمام مراحل مختلف حفاری، تکمیل چاه، تحریک چاه، تعمیر چاه و تولید از چاه به‌وجود آید. یکی از مهم‌ترین این آسیب‌ها، در حین عملیات حفاری و به‌دلیل نفوذ فیلترات گل حفاری به درون مخزن اتفاق می‌افتد [۴]. از جمله رایج‌ترین مواردی که نفوذ فیلترات گل حفاری بدرون مخزن و محیط متخلخل ایجاد می‌کند، می‌توان به مهاجرت ذرات ریز درون مخزن به سمت چاه اشاره کرد که بستگی به سایز آن‌ها یا در درون سازند و یا در گلوگاه مرتبط با حفره‌ها گرفتار می‌شوند و مانع از جریان سیال می‌گردند و یا در صورت عبور از حفره‌ها و ورود به چاه باعث ایجاد ساییدگی شدید در تأسیسات درون و برون چاهی می‌شوند [۵]. دبی تولید و جنس سنگ مخزن در بروز این نوع از آسیب بسیار تعیین‌کننده می‌باشد. انسداد ناشی از به دام افتادن فیلترات سیال حفاری در درون محیط متخلخل یکی دیگر از عواملی است که سیال حفاری سبب آسیب سازند می‌گردد. با ورود فیلترات سیال حفاری به درون فضای متخلخل مخزن، برهم‌کنش بین سنگ و سیال سازند رخ می‌دهد که تغییرات ترشوندگی و نفوذپذیری نسبی را به دنبال دارد که هر کدام به شکلی در آسیب رساندن به سازند و کاهش قابلیت تولید چاه نقش دارند. آشناترین مثال از برهم‌کنش سنگ و فیلترات سیال حفاری که موجب آسیب سازند می‌شود، آماس کردن و متورم شدن ذرات رسی سنگ مخزن است [۶]. با جذب مولکول‌های فیلترات سیال حفاری در درون ساختار سنگ، کانی‌های رسی در فضای متخلخل افزایش

مهاجرت ذرات و تورم کانی‌های رسی به دلیل فیلترات سیال حفاری وارد شده به محیط متخلخل و بررسی برهم‌کنش بین فیلترات سیال حفاری با نفت مخزن و همچنین سطح سنگ در مغزه و میکرو مدل از نقطه نظر تشکیل میکرومولسیون‌ها و تغییرات ترشوندگی است، نهایتاً از نتایج آن به منظور طراحی و بهینه‌سازی یک سیال حفاری پایه آبی به کار برده شده در مخازن هیدروکربنی ایران از نقطه نظر آسیب‌سازندگی استفاده می‌گردد.

### مطالعات قبلی

آقای Kay A. Galindo و همکارانش یک پلیمر مصنوعی جدید برای استفاده در گل جدید HP مبتنی بر آب (WBM) توسعه دادند. سیستم سیال جدید به مدت ۱۶ h در دمای ۱۵۰ °F نورد شد تا سیال قبل از آزمایش آماده شود. آنها یک نمای کلی از شیمی سیال حفاری با عملکرد بالا و همچنین مطالعه دقیق سیال حفاری مبتنی بر آب با دمای بالا و عملکرد بالا که با چگالی ۱۰ تا ۱۷ lbm/gal فرموله شده است ارائه کردند که مشخصات رئولوژیکی پایداری را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، یک فرمول ۱۴ lb/g در دمای ۱۵۰ °F به مدت ۱۶ h، ویسکوزیته پلاستیکی (PV) ۲۹ cp و نقطه تسلیم (YP) ۱۰۰/ lbf ft<sup>2</sup> ۲۲ را ارائه کرد. سیال جدید ویسکوزیته، تعلیق کافی، استحکام برشی کم، پایداری شیل و کنترل فیلتراسیون را تا دمای ۴۰۰ °F حفظ می‌کند و سیال در برابر آلودگی مقاوم است. [۱۳-۱۶] همچنین آقای Wall, E.T در تحقیقات خود به این نتیجه دست یافت که آسیب‌سازندگی به دلیل ورود فیلترات سیالات حفاری یک پدیده اجتناب‌ناپذیر است. هدرروی سیال اضافی، باید به دقت طراحی شود چرا که سیالات حفاری مخلوطی از ترکیبات شیمیایی و طبیعی هستند که مهم‌ترین وظایف آنها روان‌سازی و خنک کردن مته حفاری، انتقال‌کننده‌های حفاری و پاک‌سازی چاه، کنترل فشارهای سازندگی، تحمل قسمتی از وزن

حجم می‌یابند و با تورم شدن آنها مسیر جریان درون سازند محدود می‌شود. پدیده پیچیده دیگری که در اثر تماس کانی‌های رسی موجود در سنگ مخزن با فیلترات سیال حفاری رخ می‌دهد، سست‌شدن این کانی‌های رسی و در نتیجه حرکت آنها در فضای متخلخل و گیرافتادن آنها در گلوگاه حفاره‌های بهم متصل سنگ و مسدود کردن آنها و نهایتاً انسداد مسیر جریان سیال هیدروکربنی می‌شود [۷]. برهم‌کنش سیالات ناهم‌ساز همچنین می‌تواند به تشکیل ذرات Scale و سایر ذرات شناور منجر شود که اثرات زیان‌باری داشته و در نتیجه باعث کاهش تراوایی سازند و ایجاد ساییش در تأسیسات درون چاهی و سرچاهی می‌گردد [۸]. از برهم‌کنش فیلترات سیال حفاری و نفت امکان تشکیل امولسیون آب در نفت (که در آن نفت فاز پیوسته و آب فاز پراکنده است) وجود دارد. این امولسیون به دلیل رفتار غیرنیوتنی سیال، موجب کند شدن حرکت سیال و آسیب‌سازندگی می‌گردد. بنابراین طراحی یک سیال حفاری با کمترین آسیب‌سازندگی به سازند از نکات بسیار مهمی است که بایستی در مورد سیالات حفاری به دقت بررسی و آنالیز گردد [۹ و ۱۰]. آسیب‌سازندگی به دلیل ورود فیلترات سیالات حفاری یک پدیده اجتناب‌ناپذیر است. هرچند که با طراحی یک سیال حفاری مناسب با خواص مطلوب می‌توان از شدت آن کاست و یا بروز آن را به تعویق انداخت، اما در بلندمدت ترمیم‌سازندگی جهت حفظ توان تولید اقتصادی یک چاه، ناگزیر است. جهت ترمیم‌سازندگی یا می‌بایست پوسته ایجاد شده در اطراف چاه را حذف کرد و یا به طریقی با عبور از آن ارتباط حفاره چاه با بخش آسیب‌نندیده مخزن را برقرار نمود [۱۱ و ۱۲]. هدف این پروژه بررسی و مطالعه یک نوع سیال حفاری پایه آبی به کار برده شده در مخازن هیدروکربنی ایران از نقطه نظر آسیب‌سازندگی می‌باشد. پارامترهای مهم در بحث ارزیابی آسیب‌سازندگی شامل ارزیابی عمق نفوذ فیلترات سیال حفاری در مغزه، آنالیز

مخزن، اشباع شده و حتی المقدور، شرایط تزریق براساس شرایط واقعی از نظر دما و فشار چاه و مخزن در نظر گرفته شد. بعد از فرآیند تزریق، تخلخل و نفوذپذیری مغزه اندازه‌گیری شد تا میزان تغییرات آنها از نقطه نظر آسیب فیزیکی سازندی ارزیابی گردد. از نمونه‌های سنگ مخزن قبل و بعد از تزریق سیال حفاری آزمایشات نفوذپذیری نسبی و نفت و همچنین ترشوندگی گرفته شد. برای ارزیابی دقیق‌تر، آزمایش‌های پتانسیل زتا نیز به منظور بررسی تغییرات بار الکتریکی سطحی و ارتباط آن با تغییرات ترشوندگی، انجام شد. از نمونه مغزه‌ها قبل و بعد از تزریق سیال حفاری، مقاطع نازکی گرفته شد و طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) به منظور بررسی تغییرات پیوند شیمیایی میان نفت و سنگ مخزن که در اثر حضور فیلترات سیال حفاری صورت می‌پذیرد، انجام گردید [۲۰-۱۸]. همچنین این مهم برای ارزیابی تغییرات بوجود آمده در ساختار مولکولی نفت چسبیده به سطح سنگ به وسیله آزمایش طیف‌سنجی مغناطیسی هسته (NMR) انجام گرفت. همچنین مقاطع نازکی از مغزه در داخل آن قرار داده شد و پس از خشک شدن، به منظور بررسی و تعیین عناصر و یون‌های وارد شده به درون فضای متخلخل و تغییرات ساختاری به وجود آمده، از آنها آزمایش‌های اسپکترومتری اتمی (SEM و EDX) گرفته شد. این سیستم همچنین مجهز به Mapping می‌باشد که پراکندگی این عناصر را می‌توان مورد ارزیابی قرار داد. از آزمایشات کشش سطحی و میکرومدل‌های شیشه‌ای نیز به منظور مشاهده برهم‌کنش بین فیلترات سیالات حفاری و نفت مخزن از نقطه نظر تشکیل میکرومولسیون‌ها استفاده شد. در واقع در این روش به وسیله روش قطره آویزان، کشش سطحی میان قطره نفت و فیلترات سیال حفاری اندازه‌گیری شد و در حالت دینامیکی نیز بدون یک میکرومدل شیشه‌ای اشباع از نفت فیلترات سیال حفاری تزریق شد تا تغییرات

رشته حفاری و همچنین انتقال توان هیدرولیکی پمپ‌های گل به مته می‌باشد. سیالات حفاری نقش مهمی در عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز ایفا می‌کنند. اهمیت گل‌های حفاری در عملیات حفاری مانند اهمیت خون و گردش آن در بدن موجود زنده است [۱۷]. در مطالعه آقای Jay P. Simpson و همکارانش از گل‌های پایه نفتی برای پایداری گمانه و حفاظت در برابر خوردگی استفاده شد. آنها به نرخ‌های حفاری معادل گل‌های پایه آبی خوب دست یافتند. همچنین آنها توسعه میدانی سیستم گل پایه نفتی کم کلئوئید را توصیف کردند و نشان دادند که گل حفاری اصلاح شده تاثیر به‌سزایی در فرآیند حفاری داشته است. در مطالعه آقای William Dye و همکارانش یک سیستم جدید گلی مبتنی بر آب به‌عنوان یک جایگزین با کارایی بالا و سازگار با محیط زیست برای گل‌های مبتنی بر روغن و امولسیون مصنوعی با موفقیت معرفی شد [۱۳].

### روش کار

در این تحقیق بعد از تعیین ترکیبات مغزه‌ها و ارزیابی پراکندگی، کانی‌های رسی با استفاده از آزمایش‌های آنالیز عنصری (SEM، XRD و XRF) مورد ارزیابی قرار گرفتند تا ترکیبات، عناصر و ساختار آنها تعیین شوند. در مرحله اول آزمایش فیلتراسیون استاتیکی یک نمونه سیال حفاری پایه آبی مورد ارزیابی قرار داده شد. در طی این آزمایش کیک گل تشکیل شده و فیلترات آن آنالیز شد. پس از آن آزمایش اسپکترومتری اتمی بر روی نمونه انجام تا درصد عناصر و یون‌های موجود در فیلترات سیال حفاری تعیین گردد. در مرحله بعد، فیلترات جدا شده سیال حفاری به وسیله سیستم سیلاب‌زنی بدون مغزه به صورت گردشی به درون مغزه تزریق شد. در سیستم سیلاب‌زنی از یک سمت با دبی تعیین شده سیال حفاری تزریق می‌گردد و بعد از تماس با سنگ مخزن اشباع از نفت، از سمت دیگر به صورت گردشی خارج شد. در واقع مغزه توسط نفت همان

تنظیم‌کننده و حفظ‌کننده pH آب به آن اضافه می‌شوند. میزان pH بین ۹ الی ۱۱ تنظیم شد. سپس پتاسیم کلراید با غلظت معین به ترکیب افزوده شد. این ماده در تعیین میزان آن با فراوانی کانی‌های رسی در نظر گرفته شدند. پتاسیم کلراید به آرامی به محلول در حین هم‌خوردن افزوده می‌شود. پس از آن Pac LV برای پایداری گل و ویسکوزیته مد نظر وزن شده و به محلول گل در حال هم‌خوردن افزوده می‌شود. محلول نهایی به‌طور کامل هم‌وزن شد. PHPA نیز برای کنترل هرزروی با غلظت گفته شده به محلول گل در حال هم‌خوردن افزوده می‌شود. در ادامه، گلیکول برای تأمین خواص لوپریکنت و آنتی فریز گل حفاری به آن افزوده می‌شود. در مرحله بعد، کربنات برای افزودن چگالی به محلول افزوده شد. بعد از ساخت نمونه گل، ویسکوزیته، pH، هرزروی سیال، چگالی و استحکام ژل آزمایش شد تا مقیاس نرمال باشد. گرانیروی ظاهری نمونه گل حفاری ساخته شده ۷۹ cp و مقدار نقطه واروی آن در بازه  $100 \text{ ft}^3 / 15-20 \text{ lb}$  متغیر بود که بازه‌ای استاندارد محسوب می‌شود. گل حفاری مطابق با فرمولاسیون ارائه شده و طبق **جدول ۱** تهیه شد. بعد از ساخت گل حفاری، نمونه گل درون دستگاه فیلترپرس با کاغذ واتمن مش ۴۲ قرار داده می‌شود. با اعمال فشار حدود ۱۰۰ psi به دستگاه، نمونه فیلترات از دستگاه خارج و کیک گل برروی کاغذ واتمن جمع شد. میزان فیلترات برای نمونه گل حفاری حدود ۲۰-۳۰ mL در مدت زمان ۳۰ min اندازه‌گیری شد. همچنین مقدار چگالی نمونه گل ساخته شده ۹/۲۷ PPG به‌دست آمد. کیک گل جمع‌شده برروی کاغذ واتمن و نمونه فیلترات خارج شده از دستگاه نیز در **شکل ۱** مشاهده می‌شود.

#### آنالیز دستگاهی ساختار کیک گل و فیلترات گل

بعد از انجام آزمایش اسپکترومتری اتمی نمونه فیلترات گل حفاری، عناصر موجود در آن طبق **جدول ۲** می‌باشد.

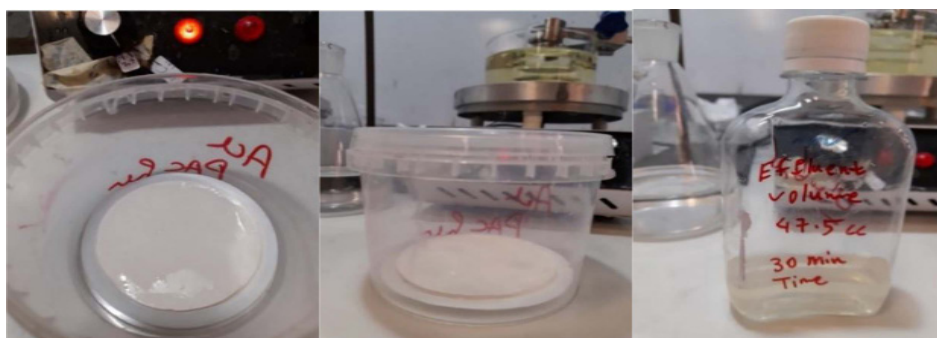
رفتار رئولوژی را بتوان مشاهده نمود. پس از انجام این آزمایشات و تعیین دقیق آسیب‌های وارده از نقطه نظر فیزیکی و شیمیایی به سنگ مخزن، اصلاح سیال حفاری و ارائه سیال بهینه از منظر آسیب‌سازندی انجام شد. برای این مهم، ابتدا یون‌ها و ترکیباتی که بیشترین تغییرات را در آسیب‌سازندی وارد می‌کنند که قبلاً مشخص شده‌اند، اصلاح شده و مواد (نانو مواد، پلیمر و یا مواد سنتزی) جایگزین آنها ارائه شد و مجدداً در هر مرحله آزمایش‌ها تکرار شدند تا در نهایت یک فرمولاسیون جدید سیال حفاری به‌دست آمد. برای سیال حفاری جدید بهینه‌سازی شده، آزمایشات ذکر شده تکرار شدند. فرمولاسیون گل مورد استفاده در این مطالعه ابتدا مطابق با **جدول ۱** ساخته شد. این ترکیب‌بندی بر مبنای اطلاعات به‌دست آمده از شرکت‌های فعال در حوزه گل حفاری در میدین جنوب غربی ایران تهیه شده است و مورد تأیید پژوهشگاه صنعت نفت نیز می‌باشد.

**جدول ۱** ترکیب‌بندی گل گلیکولی به‌کار رفته در حفاری مخزن نفتی

Glycol Mud NISOC 75 pcf	
Fresh Water	۳۵۰ (cc)
Caustic Soda	۰/۲ (ppb)
Soda Ash	۰/۵ (ppb)
KCl	۲۱ (ppb)
XC-Polymer	۰/۵ (ppb)
Pac-LV	۴ (ppb)
PHPA	۱ (ppb)
Glycol	۲۱ (cc)
Limestone	۱۲۷/۴ (ppb)

#### نتایج و بررسی

ساخت گل حفاری: در این مطالعه از گل پایه آبی استفاده شده است. در محفظه مناسب و طبق **جدول ۱** آب اضافه شد. سپس کاستیک سودا و سودااش به حلال اضافه می‌شوند. این دو ترکیب عموماً به‌عنوان



شکل ۱ بخشی از نمونه فیلترات خروجی دستگاه فیلترپرس و نمونه کیک گل جمع شده بر روی کاغذ واتمن

مقداری کمی سنگ آهک درون آب قابلیت انحلال پذیری دارد که همین موضوع سبب گذر آن از فیلتر و ورود آن به فیلترات گل است. منشا احتمالی پتاسیم در فیلترات گل حفاری افزایش پتاسیم کلراید می باشد. منشا حضور منیزیم به افزایشهایی نظیر زانتان گام و پلیمرهای موجود در ترکیب گل حفاری (Pac-LV-PHPA) بر می گردد. این افزایشها شامل مقداری منیزیم هستند که تحت فشار فیلترپرس می توانند وارد پساب سیال حفاری شوند.

**شکل ۲**، تصاویر میکروسکوپ روبشی (SEM) نمونه کیک گل را نشان می دهد. بافت کیک گل در زیر میکروسکوپ به وضوح به ساختار ناتراوای آن اشاره داشته و صحه می گذارد. آنالیز تصاویر با استفاده از پردازش گره های تصاویر نشان داد قطر بزرگترین حفره در ساختار کیک زیر  $1 \mu\text{m}$  است که سبب می شود تا کیک گل به ساختاری ناتراوا نسبت به نفوذ سیالات حفاری بدل شود. **جدول ۳**، فراوانی وزنی و اتمی عناصر حاصل از آنالیز EDX را در تصویر SEM تهیه شده از سطح کیک گل نشان می دهد. مقایسه نتایج به وضوح نشان می دهد سه عنصر کربن و اکسیژن و کلسیم اصلی ترین عناصر سازنده کیک گل به شمار می روند. سدیم با فراوانی حدود  $1/5\%$  در ساختار کیک مشاهده می شود. منیزیم و آلومنیوم و کلر نیز کمتر از  $1\%$  در نمونه فراوانی دارند. این موضوع به وضوح نشان می دهد بافت اصلی سازنده کیک گل متشکل از کانی کربناته ( $\text{CaCO}_3$ ) و پلیمر PAC-LV می باشد.

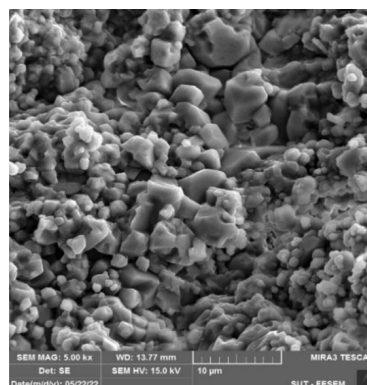
**جدول ۲** فراوانی عناصر حاضر در فیلترات گل حفاری حاصل از آزمایش اسپکتروسکوپی اتمی با دقت  $1 \text{ ppm}$

عناصر	فراوانی (ppm)
سدیم	۴۸۷
پتاسیم	۳۶۱
کلسیم	۳۰۵
منیزیم	۱۳۴
آهن	۲۸
آلومنیوم	۳۹
سیلیکون	۶۷
کلر	۱۱۶
فسفر	۱<
باریم	۱۳

باتوجه به نتایج جدول، سدیم دارای بیشترین فراوانی در بین فلزات فیلترات پایه آبی می باشد. پتاسیم و منیزیم نیز فراوانی بالایی در نمونه فیلترات دارند. با این حال فراوانی باریم و آلومنیوم و آهن نسبت به سایر فلزات کمتر است. سدیم موجود در فیلترات گل ممکن است به دلیل حضور سدیم موجود در آب استفاده شده و همچنین مقدار بسیار کم سودا قلیایی با غلظت  $0/2 \text{ ppb}$  و سوداش با غلظت  $0/5 \text{ ppb}$  که در ترکیب سیال حفاری بکار برده شده باشد و در پساب مایع حفاری بعد از آزمایش فیلتراسیون نمایان شده است. با توجه به ترکیب سیال حفاری، منشا حضور کلسیم در فیلترات به افزایش سنگ آهک بر می گردد. نمونه گل حفاری حدود  $127 \text{ ppb}$  آهک دارد. در حین فرآیند فیلتراسیون،

جدول ۳ فراوانی عناصر سطح کیک گل با استفاده از آنالیز عنصری (EDX)

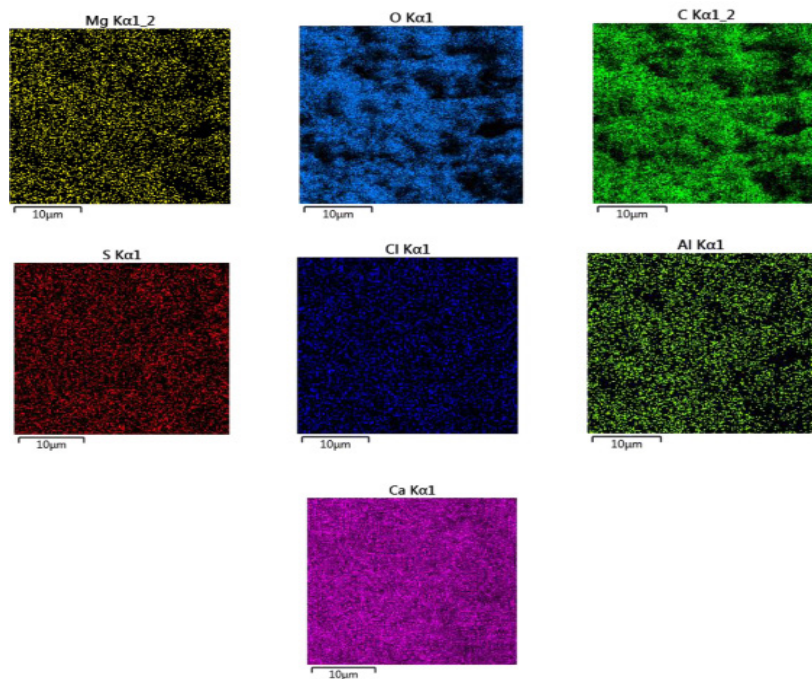
عناصر	فراوانی اتمی (%)	فراوانی وزنی (%)
کربن	۳۵/۱۲	۲۴/۵۱
اکسیژن	۴۹/۰۱	۴۳/۱۳
منیزیم	۰/۱۶	۰/۲۱
آلومینیوم	۰/۰۵	۰/۰۷
سدیم	۱/۶۷	۱/۸
کلر	۰/۰۴	۰/۰۸
کلسیم	۱۳/۹۵	۳۱/۱۵



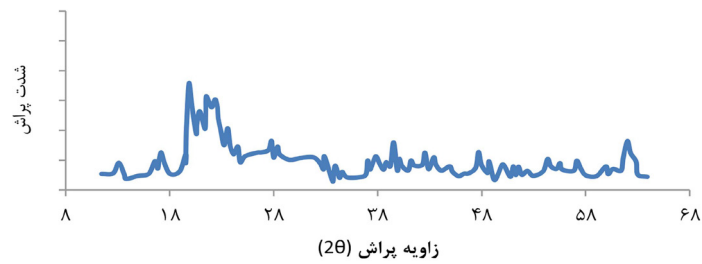
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ روبشی (SEM) نمونه کیک گل

مثال، باندهای جذب شده در ناحیه  $3600\text{ cm}^{-1}$  -  $3200\text{ cm}^{-1}$  معمولاً به وابستگی‌های کمپلکس هیدروژنی (OH) اشاره دارند و باندها در ناحیه  $1750\text{ cm}^{-1}$  -  $1700\text{ cm}^{-1}$  ممکن است به وابستگی‌های کربونیل (C=O) مرتبط با کتون‌ها و آلدهیدها اشاره کند. شکل ۶ طیف فروسرخ (FTIR) نمونه کیک گل جدا شده در دستگاه فیلتر پرس را نشان می‌دهد. پیک دوگانه در فرکانس  $3547\text{ cm}^{-1}$  و  $3403\text{ cm}^{-1}$  متناظر با O-H کششی و مربوط به گروه عاملی کربوکسیل است. و منشا حضور آن در کیک گل افزایه گلایکول است. در فرکانس  $1136\text{ cm}^{-1}$  یک پیک عریض و شدید مشاهده می‌شود که متناظر با گروه کششی کربناته ( $\text{CO}_3$ ) بوده و مربوط به افزایه پلیمر PAC-LV است که از افزایه‌های مهم در کیک گل می‌باشد. شکل ۷ طیف فروسرخ (FTIR) نمونه فیلترات حاصل از گل حفاری توسط دستگاه فیلتر پرس را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه گل حفاری پایه آبی می‌باشد، پیک متناظر با O-H کششی نیز در فرکانس  $3420\text{ cm}^{-1}$  به صورت عریض و شدید ظاهر شده است. پیکی که در فرکانس  $1680\text{ cm}^{-1}$  که با شدت بالا ظاهر شده است متناظر با گروه عاملی کربونیل است. منشا اصلی کربونیل در طیف فروسرخ نمونه فیلترات پلیمر PHPA می‌باشد. در فرکانس  $1111\text{ cm}^{-1}$  نیز پیکی متناظر با ترکیبات کربناته ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ظاهر شده است.

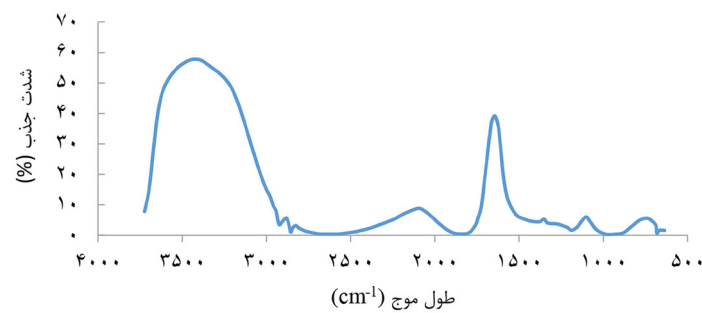
حضور سدیم در بافت کیک گل، می‌تواند اثبات کننده حضور پلیمر PAC-LV در ساختار کیک باشد. پراکندگی عناصر در سطح کیک گل نیز با استفاده از آنالیز EDX.mapping تهیه شد که نتایج در شکل ۳ ارائه شده است. با انطباق پراکندگی عناصر مختلف مشخص می‌شود، بین پراکندگی سه عنصر کربن، اکسیژن و کلسیم همپوشانی وجود دارد؛ بنابراین احتمالاً هر سه عناصر مربوط به یک ترکیب شیمیایی هستند (کانی کلسیت). همچنین سدیم در سطح وسیع‌تری پخش شده است و همپوشانی آن بیشتر با عناصر کربن و اکسیژن می‌باشد (ساختار PAC-LV). شکل ۴ طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه کیک گل را نشان می‌دهد. در زاویه  $2\theta$  دو پیک با شدت متوسط  $29/5^\circ$  و  $47/5^\circ$  متناظر با کانی کلسیت مشاهده می‌شود که مربوط به ترکیب سنگ آهک (Limestone) اضافه شده به گل حفاری می‌باشد. به علاوه، پیک‌های حاضر در بازه  $20^\circ$  تا  $26^\circ$  متناظر با پیک سیلیکا (Si-O) موجود در ساختار کیک گل است که در ترکیب سنگ آهک به صورت کانی سیلیکا مشاهده می‌شوند. کانی‌های رسی هم با فراوانی کم در ساختار گل حفاری حضور دارند و پیک‌های متناظر با آن در زاویه  $2\theta$  برابر  $19^\circ$  و  $34^\circ$  مشاهده می‌شود. شکل ۵ طیف فروسرخ (FTIR) نمونه گل حفاری ساخته شده را نشان می‌دهد. در طیف مذکور، برخی از باندها با فرکانس‌های ویژه‌ای مرتبط با گروه‌های عاملی خاصی هستند. برای



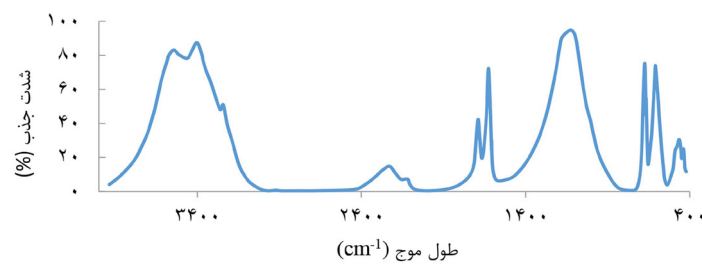
شکل ۳ نحوه پراکندگی عناصر مختلف در سطح کیک گل تهیه شده با استفاده از آنالیز EDX.mapping



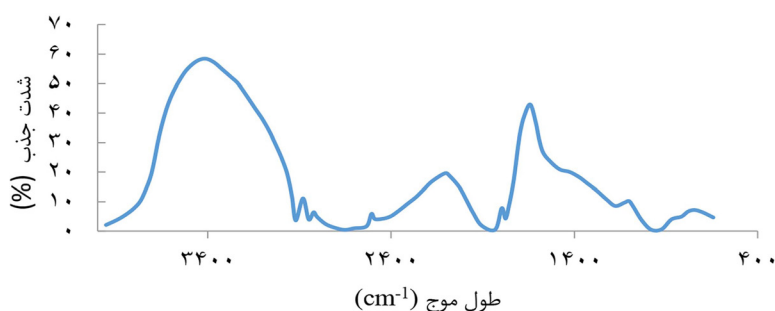
شکل ۴ طیفسنجی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه کیک گل



شکل ۵ طیفسنجی فرورسرخ (FTIR) نمونه گل حفاری



شکل ۶ طیفسنجی فرورسرخ (FTIR) نمونه کیک گل



شکل ۷ طیف‌سنجی فرو سرخ (FTIR) نمونه فیلترات گل حفاری

کربن اشباع متصل است. در بازه  $1000-700\text{ cm}^{-1}$  که اصطلاحاً ناحیه آروماتیک نامیده می‌شود، در نمونه نفت خام سه پیک با شدت متوسط مشاهده می‌شود که متناظر با گروه آروماتیکی C-H هستند. ظهور هم‌زمان سه پیک در این ناحیه نشان می‌دهد که آرایش حلقه‌های آروماتیکی احتمالاً به فرم ترکیبات حلقوی سه تایی است و همچنین پیک حاضر در فرکانس  $694 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  متناظر با O-H خمشی است. شکل ۹ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (1H-NMR) و شکل ۱۰ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (13C-NMR) نمونه نفت خام را نشان می‌دهد. نتایج شاخص‌های کمی اشاره شده در طیف‌سنجی فوق در جدول ۵ ارائه شده است. نمونه نفت خام میزان آروماتیسیته بالایی از خود نشان می‌دهد، با این حال، شاخص طول زنجیره آن نشان می‌دهد که طول متوسط زنجیرهای آلکیلی چه به حالت آزاد چه به حالت متصل به حلقه‌های آروماتیکی کوتاه است. در نتیجه عدد متوسط کربنی نمونه نفت خام چندان بالا نخواهد بود. همین امر به بالا رفتن کیفیت نفت خام و افزایش قابلیت حرکت آن در فضای متخلخل می‌انجامد. دو شاخص میعانی و جایگزینی نیز برای نمونه نفت خام به ترتیب زیر  $0/6$  و  $2/5$  محاسبه شدند که نشان می‌دهد اولاً متوسط نرخ در هم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی در حدود ۳ حلقه است که در مقایسه با ترکیبات پلی آروماتیکی نظیر آسفالتین، چندان قابل توجه نیست.

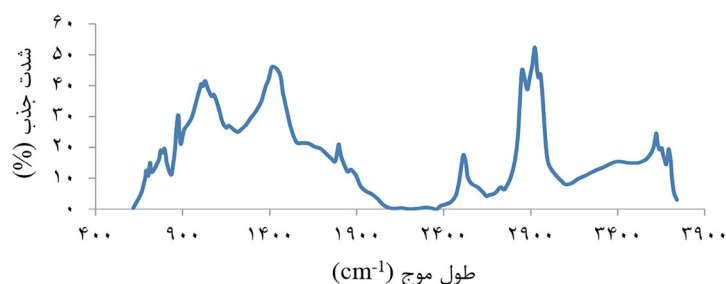
### آنالیز نفت خام مورد استفاده

مشخصات کلی نفت خام مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۴ آورده شده است. درجه API نفت خام ۲۸ می‌باشد که سبب می‌شود تا نفت مورد مطالعه در زمره نفت‌های متوسط طبقه‌بندی شود. ویسکوزیته آن در دمای ۱۵ درجه سیلسیوس برابر  $54/94\text{ cp}$  می‌باشد. محتوای آسفالتین آن  $7/6\%$  گزارش شد که میزان نسبتاً بالایی می‌باشد و خطر رسوب آسفالتین در اثر برخورد سیال ناسازگار نظیر فیلترات گل حفاری با نفت خام را افزایش می‌دهد.

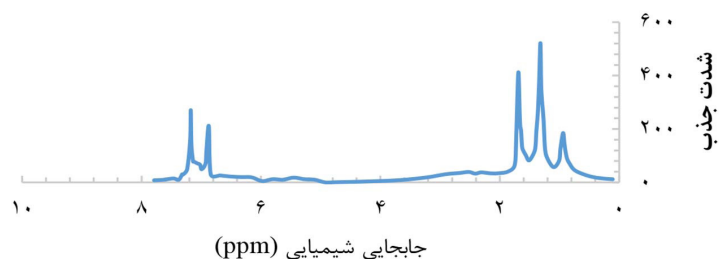
جدول ۴ مشخصات عمومی و آنالیز نفت خام مورد استفاده در این مطالعه

۲۸/۱۳	درجه API
۷	محتوای نمک (PTB)
۰/۱۳	عدد اسیدی کل
۵۴/۹۴۲	ویسکوزیته در دمای ۱۵/۵ درجه سیلسیوس (cp)
۷/۶	محتوای آسفالتین (%wt)
۲/۱۹	گوگرد کل (%wt)

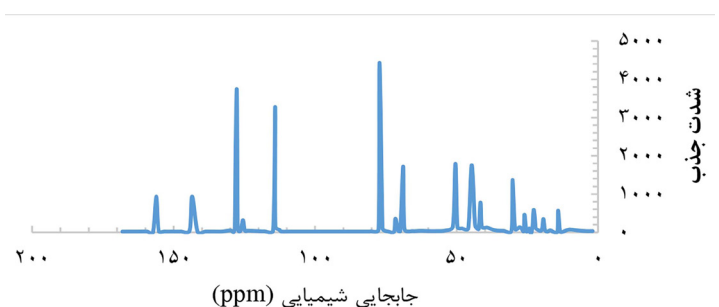
شکل ۸ طیف فروسرخ نمونه نفت خام را نشان می‌دهد و پیک حاضر در فرکانس  $1079 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  و  $1032 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی سولفوردار سولفوکساید می‌باشند. در طیف مذکور پیک  $1079 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی S=O است که در آن گوگرد به یک کربن آلیفاتیکی و یک کربن آروماتیکی متصل است. پیک  $1032 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  مربوط به S=O است که در آن گوگرد به دو اتم



شکل ۸ طیفسنجی فروسرخ (FTIR) نمونه نفت خام



شکل ۹ طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته (1H-NMR) نمونه نفت خام مورد استفاده



شکل ۱۰ طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته (13C-NMR) نمونه نفت خام مورد استفاده

جدول ۵ شاخص‌های کمی محاسبه شده برای نمونه نفت خام

$\tau$ شاخص موقعیت حلقهها	$A_s$ درصد جایگزینی کربن Substitution	$\omega$ درجه درهم‌تنیدگی	$\rho$ شاخص میعانی Condensation	$n_2$ طول متوسط کربن الکیلی از HNMR	$n_1$ طول متوسط کربن الکیلی از CNMR	$f$ شاخص آروماتیسیتی	C سطح زیر نمودار CNMR در بازه ۱۶۰-۱۱۰	C سطح زیر نمودار CNMR در بازه ۷۵-۱۰	شاخص
۰/۴۴۶	۲/۳۶	۲/۱۵	۰/۲۹	۰/۳۲	۳/۷۸	۰/۴۲	۴۲/۰۴	۵۷/۹۶	نمونه نفت خام

سنگ کربناته و ایجاد تغییر در زاویه تماس و ترشوندگی را دارا می‌باشد. شاخص ناپایداری (Colloidal instability index) نمونه نفت خام نیز برابر ۱/۱۶ محاسبه شد که در زمره نفت‌هام خام ناپایدار دسته‌بندی می‌شود.

ثانیاً آرایش حلقه‌ها به‌صورت آرایش پارا (PARA) می‌باشد که سبب می‌شود تا ترکیبات از پایداری بالایی برخوردار باشند و امکان تجزیه یا شکستگی آنها در مجاورت منابع دمایی به حداقل برسد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت نمونه نفت خام قابلیت بالایی در جهت جذب به‌سطح

## آنالیز نمونه سنگ

است تا این ترکیب تغلیظ شده و آلودگی‌های آن جداسازی شوند. از آنجایی که فشار بخار تولوئن + متانول بسیار پایین است، با حرارت کم به سرعت تبخیر شده و ترکیبات آلی در انتهای بالن جمع خواهند شد. مغزه پس از انجام فرآیند شستشو به‌عنوان مغزه شسته شده در این پژوهش اطلاق خواهد شد. **شکل ۱۱** تصویری از نمونه مغزه تمیز پس از شستشو در دستگاه ساکسوله و خشک شدن در آون دما بالا را نشان می‌دهد. خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه استفاده شده، در **جدول ۶** ارائه شده است. میزان تخلخل نمونه مغزه بالاتر از ۲۵٪ گزارش شد که نشان می‌دهد مغزه به هیچ عنوان تنگ نبوده و از فضای خالی قابل قبول برخوردار است. بنابراین شبیه‌ساز خوبی برای لایه مخزنی کربناته می‌باشد. تراوایی نمونه مغزه نیز بالاتر از ۷ md است که امکان جریان سیال نفت خام و فیلترات را با اعمال فشار متناسب ممکن می‌سازد. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه مغزه در **شکل ۱۲** و آنالیز عنصری آن (XRF) در **جدول ۷** ارائه شده است. در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنگ کربناته، معمولاً پیک‌هایی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود کریستال‌ها و ساختار داخلی نمونه است.

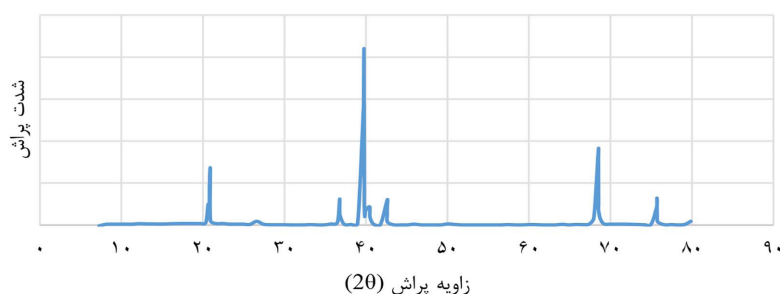
مغزه نمونه‌گیری آلوده به گل حفاری و سایر سیالات حفاری است و ابتدا باید پیش از انجام آزمایشات، شسته شود. بدین منظور، مغزه درون انگشتانه دستگاه ساکسوله قرار گرفته و حلال صنعتی با ترکیب ۷۰٪ تولوئن + ۳۰٪ متانول درون بالن قرار می‌گیرد. سپس با روشن کردن گرم کن (منتل) گرمای لازم برای تبخیر حلال فراهم می‌شود. با توجه به ترکیب حلال مورد استفاده، دما در  $^{\circ}\text{C}$  ۱۱۰ تنظیم می‌شود. بخارات تولوئن بعد از برخورد با مبرد که در بالای انگشتانه دستگاه قرار گرفته است، میعان شده و بر روی نمونه مغزه می‌ریزد. حلال مبرد آب انتخاب شده است. اختلاف غلظت بین حلال و نفت خام سبب بروز خاصیت اسمز، نفوذ حلال در مغزه و انحلال ترکیبات هیدروکربنی درون آن می‌شوند. حدود ۳۰ min زمان می‌برد تا حلال کاملاً روی نمونه را پوشانده و قسمت U شکل دستگاه را در بر گیرد. در این زمان، مکش سیفون رخ داده و فرآیند مجدد تکرار می‌شود. این فرآیند تا جایی ادامه می‌یابد که رنگ حلال شستشو درون انگشتانه تقریباً بی‌رنگ شود. ترکیبات آلی شسته شده از درون مغزه، درون بالن به‌همراه حلال جمع می‌شوند. بنابراین پس از اتمام شستشو ضروری



شکل ۱۱ نمونه مغزه تمیز پس از شستشو در ساکسوله جهت رفع آلودگی

جدول ۶ خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه استفاده شده

نمونه	وزن (g)	طول (cm)	قطر (cm)	$K_p$ (mD)	P.V (cm <sup>3</sup> )	G.D.	تخلخل (%)
۱	۹۲/۷۷	۴/۱۷۶	۳/۷۷	۷/۸	۱۱/۰۱۱	۲/۶۰۵	۲۳/۶۲



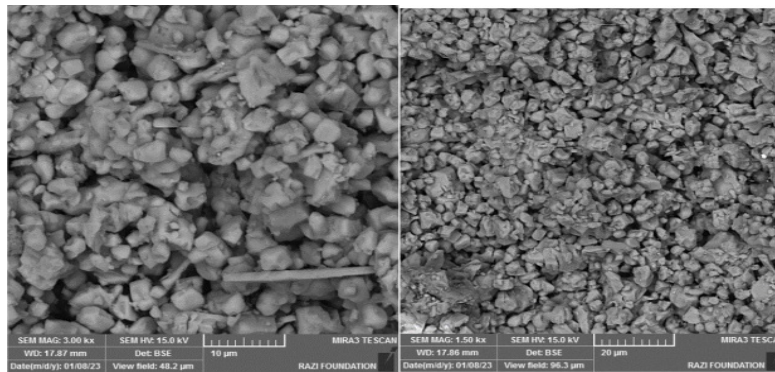
شکل ۱۲ طیفسنجی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه مغزه کربناته تمیز پس از شستشو در ساکسوله

جدول ۷ آنالیز حاصل از پراش اشعه ایکس (XRF) نمونه مغزه تمیز شسته شده

ترکیبات	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
درصد	۷۰/۷۶	۱۲/۶	۶/۲۳	۴/۶	۲/۳	۳/۵۱

حضور مقداری کانی دولومیت در کنار کانی کلسیت در نمونه مغزه است. در عین حال هیچ‌گونه آلودگی اعم از آلی و غیرآلی در نمونه مغزه پس از شستشو به چشم نمی‌خورد. شکل ۱۵ طیف فروسرخ (FTIR) نمونه مغزه تمیز را نشان می‌دهد. در طیف فروسرخ نمونه مغزه تمیز، چند پیک اصلی مشاهده می‌شود که پیک حاضر در فرکانس حدود  $1420 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت کششی کربناته (C-O) می‌باشد. این پیک شدیدترین پیک طیف کربناته تمیز بوده و بسیار پهن می‌باشد. پیک نازک حاضر در فرکانس  $805 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت خمشی کربناته (C-O) است. پتانسیل زتای نمونه مغزه تمیز نیز اندازه‌گیری شد که مقدار آن برابر  $17/1-$  می‌باشد. مقدار پتانسیل زتای  $17/1-$  که برای نمونه سنگ کربناته اندازه‌گیری شده است، بدین معناست که نمونه دارای خاصیت زایایی (اسیدی) است. پتانسیل زتا در واقع یک اندازه‌گیری الکتروشیمیایی است که برای تعیین خاصیت سطحی نمونه‌ها استفاده می‌شود. وجود یک پتانسیل زتای منفی نشان می‌دهد که سطح نمونه جذب کننده است و با یون‌های هیدروژن (+H) اسیدی تعامل دارد. این مقدار پتانسیل زتا نشان می‌دهد که نمونه سنگ کربناته توانایی تعامل با یون‌های هیدروژن را دارد و ممکن است.

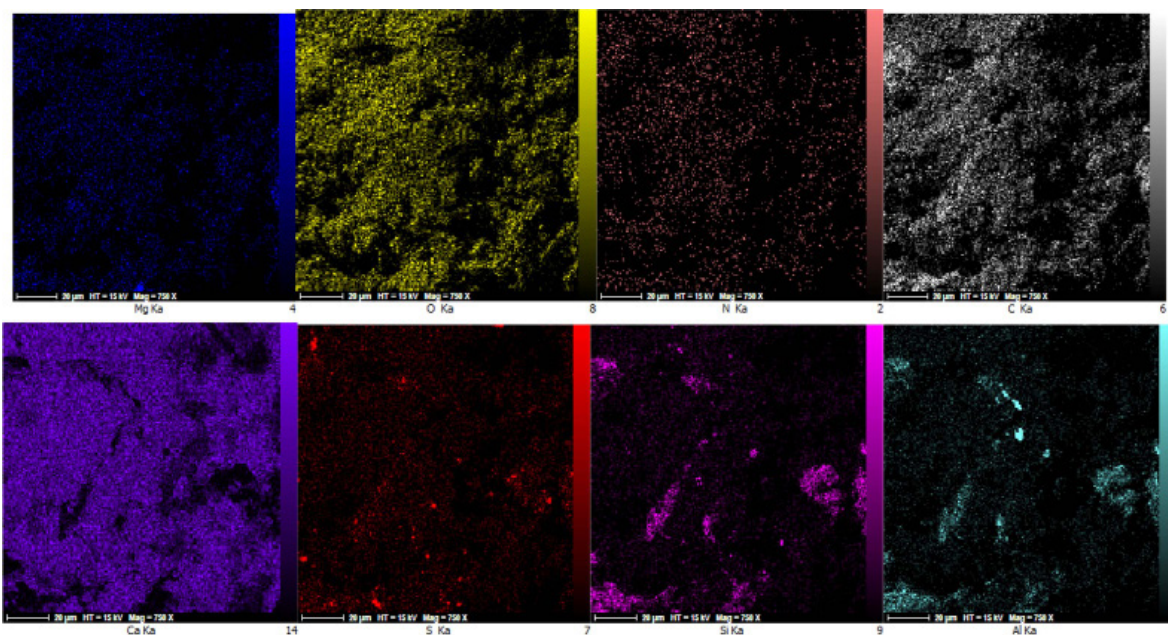
پیک موجود در زاویه  $2\theta$  حدود  $29/5^\circ$  معمولاً مربوط به کریستال کلسیت (Calcite) است و نشانگر وجود این ترکیب در نمونه است. در زاویه  $2\theta$  حدود  $33/5^\circ$  تا  $34/5^\circ$  پیک موجود معمولاً نشانگر وجود کریستال آراگونیت (Aragonite) و پیک در زاویه  $2\theta$  حدود  $45^\circ$  الی  $47^\circ$  مربوط به کریستال دولومیت است (Dolomite) و می‌تواند در نمونه‌های کربناته حضور داشته باشد، همچنین پیک حاضر در زاویه حدود  $67^\circ$  مربوط به کانی آنهیدرید می‌باشد که نوعی کانی سولفات پایه کلسیم بوده و این پیک از مشخصه‌های آن می‌باشد. با این حال نتایج طیفسنجی پرتو ایکس (XRF) نشان می‌دهد با توجه به اکسیدهای فلزی سازنده نمونه سنگ، قسمت عمده مغزه از کانی کلسیت تشکیل شده است. تصاویر میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه مغزه تمیز در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود. تصاویر در دو بزرگ‌نمایی  $20 \mu\text{m}$  و  $10 \mu\text{m}$  تهیه شدند و بافت منظم دانه سنگ در آن کاملاً مشخص است. نتایج این آنالیز در جدول ۸ و شکل ۱۴ مشاهده می‌شود. پراکندگی عناصر در سطح نشان می‌دهد کانی اصلی تشکیل‌دهنده نمونه مغزه کانی کلسیت بوده و  $\text{CaCO}_3$  ترکیب غالب در نمونه مغزه می‌باشد. همچنین، نتایج EDX.mapping نتایج حاصل از طیفسنجی XRF را تأیید کرد. فراوانی منیزیم در سطح سنگ مؤید



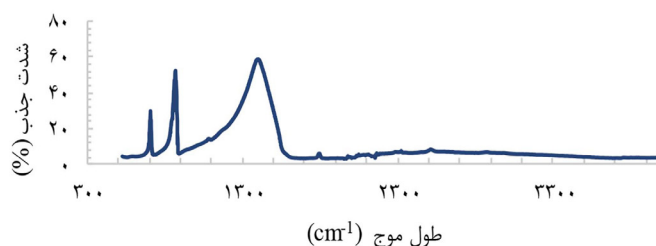
شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه مغزه تمیز فاقد آلودگی

جدول ۸ نتایج آنالیز عنصری پراش اشعه ایکس (EDX) نمونه مغزه تمیز

عناصر	فراوانی اتمی (%)	فراوانی وزنی (%)
کربن	۳۱/۰۴	۲۰/۵۶
منیزیم	۸/۸	۶/۸۰
اکسیژن	۴۴/۳۰	۳۹/۰۹
سدیم	۰/۲۷	۰/۳۶
آلومنیوم	۰/۴۷	۰/۷۰
سیلیسیوم	۰/۶۱	۰/۹۵
گوگرد	۱/۲۸	۲/۲۶
کلسیم	۱۳/۱۹	۲۹/۱۵
وانادیم	۰/۰	۰/۰
نیکل	۰/۰۴	۰/۱۳



شکل ۱۴ نتایج پراکندگی عناصر در سطح سنگ کربناته



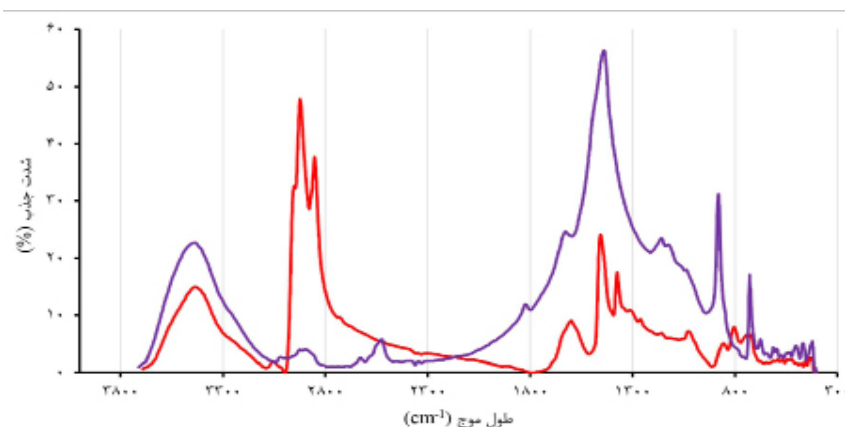
شکل ۱۵ طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) نمونه مغزه تمیز کربناته

ظاهر شده‌اند. بنابراین ترکیبات آلی که در اثر اشباع نفت خام جذب سطح سنگ شده بود، در اثر فرآیند شستشو از سطح جدا شده‌اند. تنها در فرکانس حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  پیک متناظر با کششی ظاهر شده است. حضور این پیک متناظر با افزایش‌هایی از گل حفاری است که دارای گروه عاملی هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود هستند. گلاکول و کاستیک سودا منشأ اصلی حضور OH در گل حفاری و فیلترت آن می‌باشند که با نفوذ به درون فضای متخلخل، جذب دیواره داخلی سطح سنگ شده (سطح سنگ خود قطبی بوده و تمایل شدید به جذب گروه‌های عاملی اسیدی و هیدروژن دار نشان می‌دهد) و سبب بروز تغییر خواص الکتروستاتیکی سطح سنگ می‌شود. به همین دلیل هم فرآیند بازیابی خواص پتروفیزیکی مغزه بعد از شستشو به‌طور کامل رخ نداده است. در طیف نمونه مغزه اشباع از نفت خام سه پیک در فرکانس  $2957$ ،  $2922$  و  $2853 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شدند که نشان دهنده وقوع جذب سطحی آسفالتین و بروز تغییر در ماهیت ترشوندگی سطح است. با این حال تزریق فیلترت سیال حفاری و حضور آن در مجاورت سنگ، سبب از بین رفتن پیک‌های این ناحیه در طیف شده‌اند. لازم به ذکر است پیک‌های این ناحیه از مهم ترین پیک‌ها متناظر با نفت دوست بودن سطح سنگ می‌باشند. پتانسیل زتای سطح سنگ به‌عنوان بیانگر خواص الکتروستاتیکی سطح بعد از اشباع مغزه با نفت خام و بعد از تزریق فیلترت دچار تغییر می‌شود. بعد از اشباع سطح سنگ با نفت خام، پتانسیل زتا به  $-10$  تغییر می‌کند.

خواص زایایی نظیر خواص جذب یون و تغییرات در خواص سطحی را نشان دهد. در کل، مقدار پتانسیل زتای  $17/1$ - بیانگر این است که نمونه سنگ کربناته خصوصیتی از جمله خواص زایایی را داراست و تعاملات شیمیایی با یون‌های هیدروژن در سطح آن رخ می‌دهد. تغییرات در خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه پس از سیلاب‌زنی در **جدول ۹** مشاهده می‌شود. وزن نمونه مغزه پس از اشباع با نفت خام و قرار گرفتن مغزه تحت دما افزایش می‌یابد. حضور ترکیبات آلی در خلل و فرج سبب کاهش تراوایی و تخلخل موثر مغزه می‌شود. با این حال، تزریق فیلترت سیال حفاری به‌عنوان سیال غیر امتزاج پذیر با نفت خام سبب جاروب شدن بخشی از نفت خام از درون حفرات مغزه می‌شود. از طرفی، حرارت دهی مجدد مغزه و اندازه‌گیری پارامترهای پتروفیزیکی مغزه سبب بازیابی تخلخل تا حد قابل قبولی می‌شود. اما تراوایی مغزه به‌عنوان یکی از پارامترهای موثر در تعیین خواص جریانی بیش از  $50\%$  کاهش یافته است. طیف فروسرخ (FTIR) نمونه مغزه اشباع از نفت خام و بعد از تزریق فیلترت سیال حفاری در **شکل ۱۶** ارائه شده است. طیف نمونه مغزه اشباع شده با نفت خام نشان‌دهنده میزان پتانسیل نمونه نفت خام در تغییر ترشوندگی سطح می‌باشد. به عبارتی دیگر، اگر سطح نمونه مغزه پوشیده از رسوباتی آلی باشد، در طیف مذکور شاهد حضور هیچ‌گونه از پیک‌های متناظر با کانی‌های سنگی نظیر کلسیت نخواهیم بود. طبق **شکل ۱۶**، در طیف نمونه مغزه شسته شده با فیلترت گل حفاری، پیک‌های متناظر با نمونه کانی کلسیت (کانی سنگی) با شدت بالایی

جدول ۹ تغییرات در خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه پس اشباع با نفت خام و تزریق فیلترات سیال حفاری

نمونه	وزن (g)	تراوایی (md)	P.V (cm <sup>3</sup> )	تخلخل (%)
تمیز	۹۲/۷۷	۷/۸	۱۱/۰۱۱	۲۳/۶۲
اشباع از نفت خام	۹۹/۰۷	۱/۳	۱/۸۹	۴/۰۵
بعد از تزریق فیلترات	۹۳/۸۱	۳/۵۸	۱۰/۱۴	۲۱/۷۵



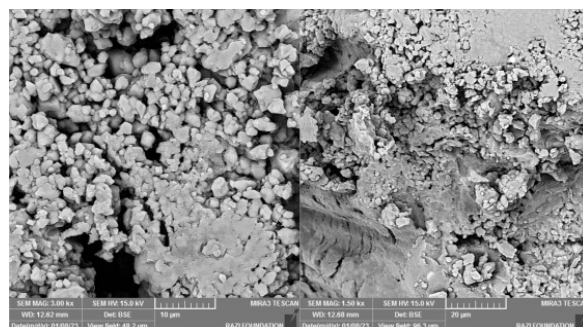
شکل ۱۶ طیف‌سنجی فرورسرخ (FTIR) نمونه مغزه اشباع از نفت خام (قرمز) و نمونه مغزه بعد از تزریق فیلترات سیال حفاری (آبی)

به عبارت دیگر، می‌توان گفت قطبیت سطح سنگ کاهش پیدا کرده و تمایل آن به برقراری پیوند با یون‌ها و ترکیبات مجاور به‌طور قابل توجه کاهش می‌یابد. تغییر پتانسیل زتای سطح سنگ از ۱۰- به ۲۲- نشانگر افزایش قطبیت سطح سنگ می‌باشد. با افزایش عدد منفی پتانسیل زتای سطح، بار سنگ (بار منفی) افزایش می‌یابد و قطبیت سطح سنگ نیز بیشتر می‌شود. در نتیجه، این تغییر به معنای افزایش قطبیت و بار منفی سطح سنگ است. با توجه به تغییر پتانسیل زتای سطح سنگ از ۱۰- به ۲۲- (افزایش قطبیت سطح سنگ)، می‌توان نتیجه گرفت که تمایل سطح سنگ به برقراری پیوند هیدروژنی نیز افزایش می‌یابد. برقراری پیوند هیدروژنی به معنای تعاملات نیرومند بین اتم هیدروژن یک مولکول و اتم‌های الکترون‌گاتیو دیگر مولکول‌ها است. با افزایش قطبیت سطح سنگ، بار سنگ منفی‌تر می‌شود و در نتیجه تمایل به جذب یون‌های هیدروژن در اطراف آن نیز افزایش می‌یابد.

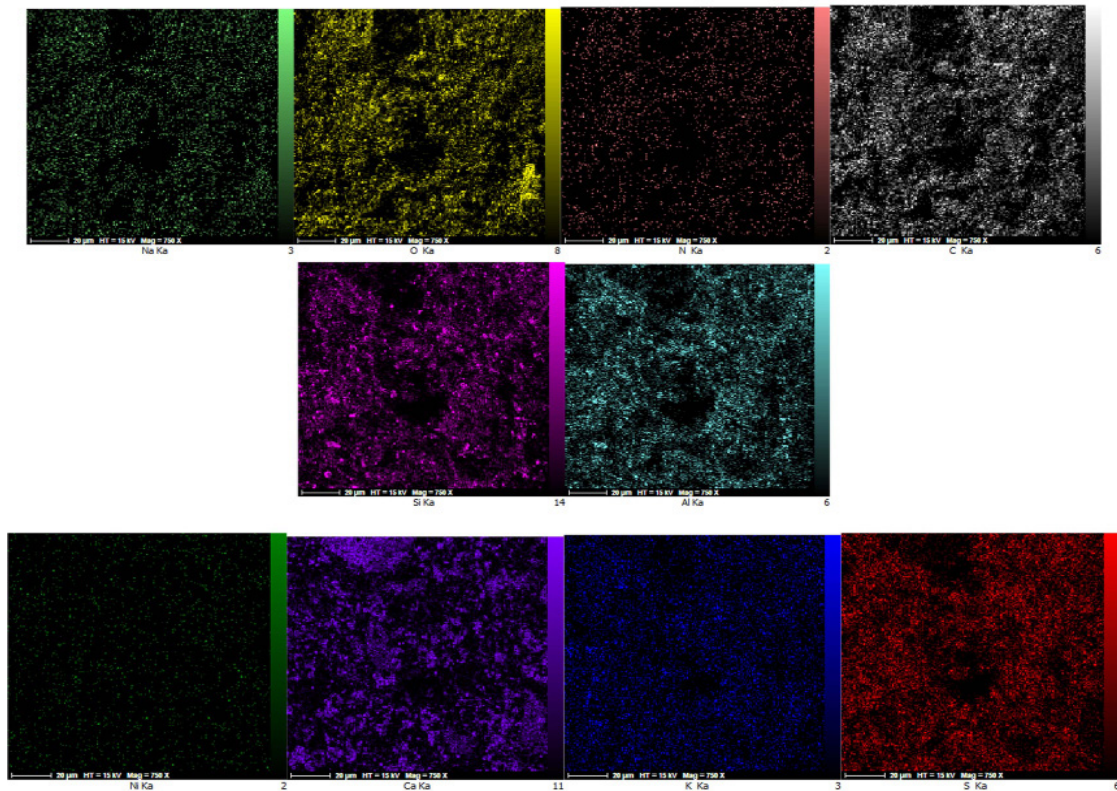
با این حال بعد از نفوذ فیلترات، میزان پتانسیل زتای سطح به ۲۲- تغییر می‌کند. تغییر پتانسیل زتای سطح سنگ از ۱۷- به ۱۰- به معنای افزایش پتانسیل زتای سطح سنگ می‌باشد. پتانسیل زتا یا پتانسیل زتای سطح، میزان شارژ الکتریکی سطحی سنگ را نشان می‌دهد. مقدار منفی پتانسیل زتای سطح به معنای بار منفی بر روی سطح سنگ است که به‌طور کلی با وجود یون‌های منفی بر روی سطح سنگ، نشان‌دهنده تهی‌شدگی سطح سنگ و متصل بودن به یون‌های موجود در محلول است. با افزایش پتانسیل زتای سطح از ۱۷- به ۱۰-، می‌توان نتیجه گرفت که سطح سنگ کمتر تهی می‌شود و کمتر به یون‌های موجود در محلول متصل می‌شود. این ممکن است به معنای افزایش قدرت پیوندسازی سطح سنگ با یون‌ها، کاهش امتزاج و جذب یون‌های محلول، یا تغییراتی در خواص سطحی سنگ باشد. اما برای تفسیر دقیق‌تر این تغییر، باید اطلاعات بیشتری درباره خصوصیات سنگ و شرایط محیطی در نظر گرفت.

حاصل از آنالیز مذکور در سطح نیز در جدول ۱۰ ارائه شده است. بعد از نفوذ فیلترتات، فراوانی عناصر فلزی سدیم و پتاسیم و آلومینیوم به طور قابل توجهی در سطح سنگ افزایش یافته اند که نشان از جذب سطحی احتمالی آنها به سطح سنگ می دهد که سبب بروز آسیب در سنگ شده اند و تغییر در پتانسیل زتای سطح سنگ نیز می تواند ریشه در حضور کاتیون های آزاد در سطح سنگ داشته باشد. کاتیون های آزاد به دلیل بار مثبت خود به سطح سنگ منفی جذب می شوند و توانایی جذب آنها افزایش می یابد. این جذب الکترواستاتیکی می تواند باعث افزایش قطبیت سطح سنگ و تغییر در پتانسیل زتای آن شود. همچنین کاتیون های آزاد می توانند با گروه های فعال منفی سطح سنگ، مانند گروه های کربوکسیلات، سولفونات پیوندیونی برقرار کنند. این پیوند یونی باعث تغییر در پتانسیل زتای سطح سنگ می شود. همچنین بعد از اشباع سنگ با نفت خام، فراوانی گوگرد در سطح سنگ نیز افزایش یافته است. به نظر می رسد به دلیل فراوانی بالای ترکیبات قطبی نظیر رزین و آسفالتین در نفت خام، اشباع سنگ با نفت سبب جذب سطحی ترکیبات قطبی سازنده نفت خام به سطح سنگ شده است. این ترکیبات عموماً اسیدی بوده و از طریق پیوند هیدروژنی با سطح سنگ پیوند می دهند. به همین دلیل فراوانی گوگرد به عنوان یکی از عناصر اسیدی اصلی سازنده نفت خام در سطح سنگ افزایش یافته است.

این ممکن است منجر به افزایش تشکیل پیوندهای هیدروژنی در سطح سنگ شود. شکل ۱۷ تصاویر میکروسکوپ روبشی (FESEM) سطح سنگ بعد از تزریق فیلترتات (البته با ذکر این نکته که سنگ درون آن قرار گرفته تا به طور کامل خشک شود) را نشان می دهد. از آنجایی که برای تهیه تصاویر در این روش، ضروری است نمونه به طور کامل خشک باشد، امکان تهیه تصاویر در حالت اشباع از نفت خام وجود نداشت. رسوخ فیلترتات گل حفاری به درون مغزه تغییراتی در تصاویر مربوط به نمونه مغزه ایجاد کرده است. رسوبات و تشکیل لایه از فیلترتات گل حفاری شامل برش های معدنی و شیمیایی، که با ورود به درون مغزه، روی سطح مغزه تشکیل شده اند، که در دیواره داخلی خلل و فرج نمایان است. این رسوبات باعث تغییر در پوشش سطح مغزه و تغییر در تصویر شده اند. باز تراکم سطح، تشکیل حفره ها، شکستگی ها یا تغییرات دیگر در ساختار سطحی مغزه رخ داده است که در تصاویر ذیل مشاهده می شود. فیلترتات گل حفاری می تواند ترکیب شیمیایی سطح مغزه را تغییر دهد. این تغییرات می توانند منجر به تشکیل رسوبات جدید، تغییر رنگ و تغییرات شیمیایی دیگر در سطح مغزه شوند که با استفاده از میکروسکوپ روبشی (FESEM) قابل مشاهده هستند. شکل ۱۸ پراکندگی عناصر در سطح نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترتات به وسیله آنالیز عنصری پرتو ایکس (EDX) را نشان می دهد. مقادیر فراوانی اتمی و وزنی عناصر



شکل ۱۷ تصاویر میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه سنگ بعد از تزریق فیلترتات



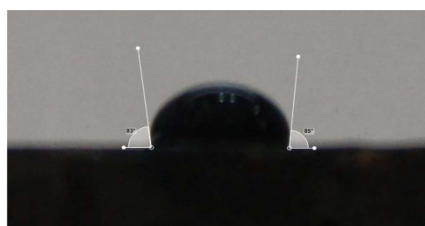
شکل ۱۸ پراکندگی عناصر در سطح نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترات

جدول ۱۰ آنالیز عنصری پراش اشعه ایکس (EDX) نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترات حفاری

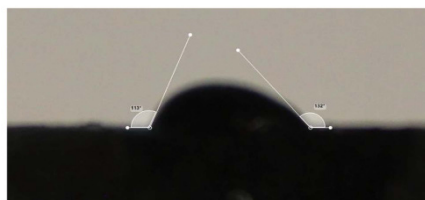
عناصر	فراوانی اتمی (%)	فراوانی وزنی (%)
کربن	۱۶/۱۸	۱۰/۵۴
منیزیم	۵/۹	۴/۷
اکسیژن	۴۱/۱۹	۳۸/۶۷
سدیم	۳/۴۸	۵/۲۸
آلومنیوم	۱/۴۲	۱/۹۶
سیلیسیوم	۰/۴۲	۰/۶۱
گوگرد	۲/۲۸	۳/۳۵
پتاسیم	۳/۱۶	۴/۵۵
کلسیم	۲۵/۹	۳۰/۱۲
وانادیم	۰/۰۳	۰/۰۵
نیکل	۰/۰۶	۰/۰۹

مغزه تمیز برابر  $۸۴^\circ$  می‌باشد که نشان می‌دهد مغزه آب دوست است. میانگین زاویه تماس مغزه در این حالت  $۱۲۲^\circ$  می‌باشد.

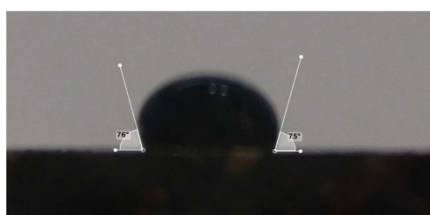
برای سنجش تغییرات ترشوندگی حادث شده در نمونه مغزه در هر مرحله، زاویه تماس مغزه با قطره نفت خام اندازه‌گیری شد که تصاویر در شکل ۱۹ مشاهده می‌شود. زاویه تماس نمونه



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۹ اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه مغزه در فضای بالک فیلترات با قطره نفت خام (الف) مغزه تمیز (ب) مغزه نفتی (ج) مغزه شسته شده با فیلترات

و باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی بروی سطح می‌شود. پیوندهای هیدروژنی باعث تغییر خواص سطحی سنگ می‌شوند، از جمله کاهش زاویه تماس و افزایش ترشوندگی سطح، همچنین کاستیک سودا می‌تواند با کربنات‌های موجود در سنگ‌های کربناته تعامل داشته باشد و فرآیند کاربوناتاسیون را آغاز کند. این فرآیند می‌تواند به تشکیل کربنات‌های جدید و تغییر خواص سطحی سنگ منجر شود. به علاوه، برهم‌کنش میان کاستیک سودا و سطح سنگ می‌تواند توسط عوامل دیگری نیز مؤثر باشد، مانند تشکیل فلوکولانت‌ها و رسوباتی که ممکن است در حضور کاستیک سودا تشکیل شوند. در کل، برهم‌کنش مولکولی بین کاستیک سودا و سطح سنگ می‌تواند به وسیله پیوندهای هیدروژنی و سایر مکانیسم‌های شیمیایی و فیزیکی صورت گیرد و باعث تغییر خواص سطحی سنگ می‌شود.

برهم‌کنش مولکولی بین پلیمر PAC-LV و سطح سنگ نیز می‌تواند از طریق چند مکانیسم مختلف صورت گیرد. یکی از مکانیسم‌های اصلی برهم‌کنش

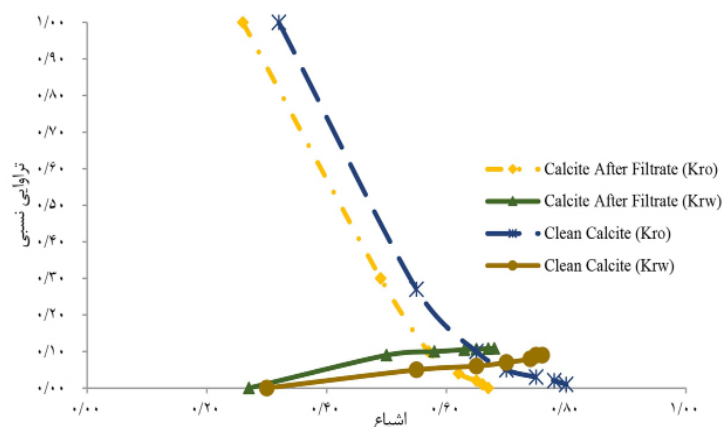
نفوذ فیلترات گل حفاری به درون مغزه و بروز فعل و انفعالات شیمیایی بین آنها سبب بازیابی ترشوندگی مغزه و بروز تغییر در میزان زاویه تماس می‌باشد. به نحوی که زاویه تماس از  $122^\circ$  در حالت واقعی مخزن (نفت دوست) به  $76^\circ$  (آب دوست) تغییر می‌کند. لازم به ذکر است مغزه در مجاورت فیلترات نسبت به مغزه تمیز ابتدای آزمایش آبدوست‌تر است. در فرمولاسیون گل حفاری مذکور، ترکیباتی که می‌توانند به بروز تغییرات در زاویه تماس، ترشوندگی و آبدوستی سطح مغزه کمک کنند، عبارتند از:

۱- کاهنده‌های کشش سطحی: ترکیباتی مانند پلیمرها (PAC LV و PHPA) که در فرمولاسیون ذکر شده‌اند، می‌توانند به عنوان کاهنده کشش سطحی عمل کنند و به بروز تغییرات در زاویه تماس و ترشوندگی سطح مغزه کمک کنند.

۲- سدیم هیدروکسید: حضور سدیم هیدروکسید در فرمولاسیون گل حفاری می‌تواند نیز به بروز تغییرات در زاویه تماس و ترشوندگی سطح مغزه کمک کند. این ماده با ایجاد pH قلیایی شدید، سطح سنگ مخزن را برای جذب هیدروژن کاملاً فعال می‌کند

کرد و فیلمی نازک بر روی سطح دانه‌های سنگ تشکیل خواهد داد تا سیستم به پایین‌ترین سطح انرژی (سطح تعادل) برسد. در صورتی که فرآیند آشام با سیال ترکنده (آب) انجام گیرد، نفت به مرکز حفرات بزرگتر نقل مکان خواهد کرد. **شکل ۲۰** مقادیر تراوایی نسبی دو فاز آب و نفت را بر حسب درجه اشباع فاز آب (Sw) نشان می‌دهد. تراوایی نسبی هر یک از فازهای دو فرآیند آشام و تخلیه اندازه‌گیری شد، اول درحالی‌که مغزه تمیز بوده است. دوم مربوط به حالتی است که مغزه آلوده فیلترات حفاری شده است. با آلوده شدن به فیلترات سیال حفاری، مغزه به سمت آبدوست تر شدن پیش رفته است و خواص جریانی مغزه نسبت به فازهای ترکنده و غیرترکنده تحت تاثیر قرار گرفته‌اند. به‌ازای هر درجه اشباع آب دلخواه، تراوایی نسبی آب (Krw) در نمودار مربوط به مغزه آلوده به فیلترات حفاری نسبت به مغزه تمیز افزایش یافته است. به‌طور مشابه تراوایی نسبی نفت (Kro) در نمودار مغزه آلوده به فیلترات نسبت به نمودار تمیز کاهش یافته است. دلیل این پدیده این است که سیال ترکنده (نفت خام) تمایل دارد تا از طریق فضاهای خالی حرکت کند؛ درحالی‌که سیال غیرترکنده (آب) به‌آسانی از طریق فضاهای خالی درشت عبور خواهد کرد و اصطکاک اضافی در مسیر حرکتی آن وجود نخواهد داشت.

میان PAC-LV و سطح سنگ، تشکیل پیوندهای هیدروژنی است. این پلیمر دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل است که می‌توانند شبیه کاستیک سودا عمل کند اما با قدرت بسیار کمتر. این پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل لایه‌های پلیمری PAC-LV روی سطح سنگ می‌شوند و ممکن است به تثبیت آن بر روی سطح سنگ کمک کنند. برهم‌کنش مولکولی بین پلیمر PHPA و سطح سنگ نیز می‌تواند از طریق چند مکانیسم مختلف صورت گیرد. PHPA یک پلیمر آنیونی است که در حضور آب و به‌دلیل گروه‌های کربوکسیلیک (-COOH) موجود در زنجیره پلیمری، می‌تواند به‌سطح سنگ متصل شده و با آن برهم‌کنش داشته باشد. تراوایی نسبی به توانایی فضای متخلخل در حمل یک سیال در حضور سیال دیگر گفته می‌شود که تابعی از اثر مرکب چندین پارامتر از قبیل هندسه فضای خالی، ترشوندگی، توزیع سیالات و تاریخچه اشباع می‌باشد. **شکل ۲۰** نمودار تراوایی نسبی مغزه تمیز و مغزه آسیب دیده با فیلترات گل حفاری را نسبت به دو فاز غالب نفت خام و آب نشان می‌دهد. حال ترشوندگی فاکتوری بسیار مهم در تراوایی نسبی سیالات مخزنی می‌باشد؛ چراکه ترشوندگی کنترل‌کننده موقعیت، جریان و نحوه توزیع سیالات درون فضای متخلخل می‌باشد. در صورتی که نمونه مغزه، شدیداً آبدوست باشد، آب حفرات کوچک را درون فضای متخلخل اشغال خواهد



شکل ۲۰ نمودار تغییرات تراوایی نسبی مغزه نسبت به دو سیال آب و نفت خام در مغزه تمیز و مغزه آلوده به فیلترات سیال حفاری

با نفت خام اشباع شود و سپس آب به درون آن تزریق شود، چندین عوامل می‌توانند روی خواص جریان‌ی تاثیر گذار باشند.

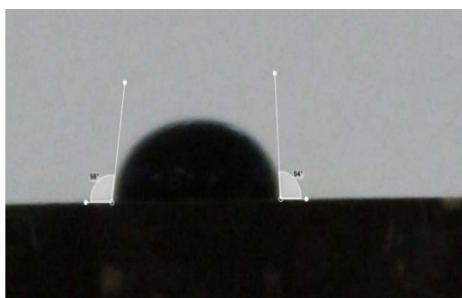
آزمایش دینامیکی میکرومدل

شکل ۲۱ نمونه یک میکرومدل است (یک نماینده کوچک از ساختار سنگی یک مخزن نفت) که اگر



شکل ۲۱ نمونه میکرومدل پوشش‌دهی شده با نمونه سنگ قبل و بعد از تزریق فیلترات گل

۲۲ مشاهده می‌شود. میانگین زاویه تماس در این حالت  $96^\circ$  گزارش شد که نسبت به نمونه فیلترات گل حفاری ساخته شده بر پایه کاستیک سودا  $20^\circ$  بیشتر است. استفاده از مونواتانول آمین به دلیل حضور گروه عاملی آمین تاثیر کمتری در بروز تغییر در ترشوندگی سطح سنگ ایفا می‌کند. آمین نسبت به هیدروکسیل از پیوندهای با اختلاف الکترونگاتیوی پایین‌تر و با قطبیت کمتر تشکیل شده است. به همین دلیل قدرت کمتری در جداسازی برش‌های آلی از سطح سنگ دارد و در نتیجه توانایی آن در آبدوست کردن سطح سنگ کمتر است.



شکل ۲۲ زاویه تماس مغزه در مجاورت فیلترات گل حفاری بهبود یافته

پتانسیل زتای سطح سنگ به‌عنوان بیانگر خواص الکتروستاتیکی سطح بعد از اشباع مغزه با نفت خام و بعد از تزریق فیلترات دچار تغییر می‌شود. بعد از اشباع سطح سنگ با نفت خام، پتانسیل زتا به  $-10$  تغییر می‌کند. با این حال بعد از نفوذ فیلترات حاوی کاستیک سودا (گل حفاری اصلی)، میزان پتانسیل زتای سطح  $-22$  می‌باشد. با این حال بهبود فرمولاسیون گل حفاری با افزایش‌های حاوی گروه‌عاملی آمین سبب بهبود خواص الکتروستاتیکی سطح سنگ می‌شود. پتانسیل زتای نمونه پودر سنگ در مجاورت فیلترات گل حفاری اصلاح شده برابر  $-17$  اندازه‌گیری شد که بسیار نزدیک به میزان پتانسیل زتای نمونه مغزه کربناته تمیز می‌باشد. کاهش میزان تجمع بارهای فعال در سطح سنگ بعد از بهبود فرمولاسیون گل حفاری در نتایج پتانسیل زتا مشهود است.

این تاثیرات وابسته به ویژگی‌های خاص میکرومدل و خصوصیات نفت و فیلترات در سیستم موردنظر می‌باشد. وقتی فیلترات به درون مخزن تزریق می‌شود، پایه آبی آن سعی می‌کند به فضای خالی میکرومدل نفوذ کند و نفت را از مکان‌های فراهم‌شده برای نفت جدا کند. این نفوذ آب میزان نفت موجود در فضای خالی را کاهش می‌دهد. حال حضور گروه عاملی هیدروکسیل در آب سبب شده‌است تا این گروه عاملی بتوانند به نفت چسبیده در سنگها، متصل شده و نفت را از مکان‌های مختلف مخزن جدا کنند. این می‌تواند به افزایش میزان نفتی که به‌طور مستقیم استخراج می‌شود، منجر شود. همچنین آب و گروه‌های عاملی قطبی به گونه‌ای خواص سطحی نفت را تغییر داده که در نتیجه، به افزایش یا کاهش تماس نفت با سنگ کمک می‌کنند. نکته ای که در نتایج سیلاب‌زنی مشاهده شد. سنگ مخزن‌های مختلف در پاسخ به تزریق فیلترات به‌طور مختلفی واکنش نشان می‌دهند. برخی مخازن از این فرآیندها بهره‌برداری موثرتری خواهند کرد درحالی‌که در مخازن دیگر ممکن است به افزایش بهره‌وری کمک نکنند. در این نمونه مخزن با توجه به کربناته بودن نمونه سنگ مخزن و حضور ترکیبات قطبی در نمونه فیلترات، مشاهده شد که تمام نفت خام از میکرومدل تخلیه شده و تا حدود زیادی فیلم‌های نازک موجود در دیواره نیز از سطح جدا شده و جای خود را به قطرات آب دادند.

### بهبود فرمولاسیون گل حفاری

بعد از تغییر فرمولاسیون گل حفاری و جایگزینی ماده مونواتانول آمین در این فرمولاسیون، فرآیند تزریق فیلترات گل حفاری به درون مغزه اشباع از نفت خام مجدداً در شرایط مشابه، انجام گرفت تا کارایی این افزایش در فرمولاسیون گل حفاری سنجیده شود. نتایج زاویه تماس نمونه مغزه در تماس با فیلترات گل حفاری بهبود یافته با مونواتانول آمین در شکل

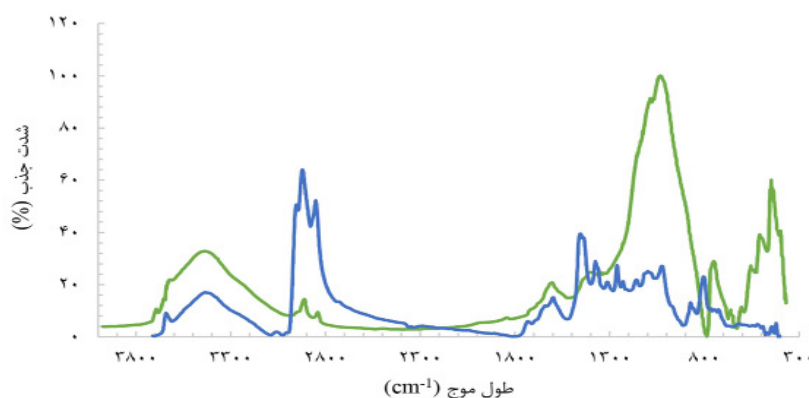
فیلترات گل حفاری قبلی، پیک در این فرکانس متناظر با گروه عاملی هیدروکسیل بود که هم بسیار عریض بوده و هم از شدت بیشتری برخوردار بود. جایگزینی گروه عاملی هیدروکسیل با گروه عاملی آمین با قطبیت کمتر سبب شد تا ضمن کاهش شدت پیک، فرکانس ظهور پیک نیز به بیش از  $3450 \text{ cm}^{-1}$  افزایش یابد. نکته ای که احتمال تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین سنگ و فیلترات را کاهش داده و سبب نفت دوست ماندن سطح سنگ می شود. نکته دوم در این نمودار شدت بالای پیکهای متناظر با گروههای عاملی آلی نظیر متیل و متیلن در بازه فرکانس  $2700$  تا  $3000 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. می توان نتیجه گرفت گروه عاملی آمین به دلیل قدرت کمتر، در جدایش گروههای آلی جذب شده به سطح سنگ ناکام بوده است. به همین دلیل پدیده جایگشت گروههای عاملی آلی (نظیر ترکیبات آسفالتین و رزین) با گروه عاملی آمین همانند گروه هیدروکسیل قابل انجام نیست. به همین دلیل گروههای عاملی آلی همچنان نمود بالایی در طیف فروسرخ (FTIR) دارند. همین قضیه سبب تغییر کمتر ترشوندگی سطح سنگ در حضور گروه آمین و نفت دوست باقی ماندن سطح سنگ شده است.

به علاوه این کاهش سبب بهبود خواص جریان سیال در مجاورت سنگ شده است. شکل ۲۳ نمونه مغزه پس از سیلاب زنی با نمونه فیلترات گل حفاری بهبود یافته را نشان می دهد.



شکل ۲۳ نمونه مغزه پس از سیلاب زنی با فیلترات گل حفاری بهبود یافته

شکل ۲۴ طیف فروسرخ (FTIR) نمونه مغزه اشباع از نفت خام قبل و بعد از سیلاب زنی با نمونه فیلترات گل حفاری بهبود یافته را نشان می دهد. در طیف مذکور شدت پیک در فرکانس  $3400 \text{ cm}^{-1}$  در اثر تزریق فیلترات گل حفاری بهبود یافته کاهش یافته است. در حالی که در نمونه فیلترات قبلی، تزریق فیلترات سبب افزایش شدت پیک در این فرکانس شد. پیک موجود در فرکانس  $3400 \text{ cm}^{-1}$  قطبی ترین پیک حاضر در طیف و متناظر با گروههای کششی N-H یا O-H می باشد. در نمونه



شکل ۲۴ طیف سنجی (FTIR) نمونه سنگ اشباع از نفت خام قبل (آبی) و بعد از تزریق فیلترات بهبود یافته با آمین (سبز)

## نتیجه گیری

نمونه مغزه واقعی جهت انجام آزمایش سیلاب زنی از یکی از میادین جنوب غربی ایران تهیه شد. میزان تخلخل نمونه مغزه بالاتر از ۲۵٪ گزارش شد که نشان می‌دهد مغزه به هیچ‌عنوان تنگ نبوده و از فضای خالی قابل قبول برخوردار است. در نمونه سنگ کربناته، که شامل ترکیباتی مانند کلسیت (Calcite)، دولومیت (Dolomite) و آراگونیت (Aragonite) می‌شود، پیک‌های مشخصی در طیف‌سنجی پرتو ایکس (XRD) مشاهده می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ (FESEM) نمونه مغزه تمیز در دو بزرگ‌نمایی ۲۰ μ و ۱۰ μ نشان از بافت منظم دانه سنگ دارد. پراکندگی عناصر در سطح نشان می‌دهد کانی اصلی تشکیل‌دهنده نمونه مغزه کانی کلسیت بوده و  $\text{CaCO}_3$  ترکیب غالب در نمونه مغزه می‌باشد. پتانسیل زتای نمونه مغزه تمیز نیز اندازه‌گیری شد که مقدار آن برابر ۱۷/۱- بود. مقدار پتانسیل زتای ۱۷/۱- که برای نمونه سنگ کربناته اندازه‌گیری شده است، بدین معناست که نمونه دارای خاصیت زایایی است. وزن نمونه مغزه پس از اشباع با نفت خام و قرار گرفتن مغزه تحت دما افزایش می‌یابد. حضور ترکیبات آلی در خلل و فرج سبب کاهش تراوایی و تخلخل موثر مغزه می‌شود. با این حال تزریق فیلترات سیال حفاری به‌عنوان سیال غیر امتزاج‌پذیر با نفت خام سبب جاروب شدن بخشی از نفت خام از درون حفرات مغزه می‌شود. اما تراوایی مغزه به‌عنوان یکی از پارامترهای موثر در تعیین خواص جریان‌یابی بیش از ۵۰٪ کاهش یافته است. در طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) نمونه مغزه شسته شده با فیلترات گل حفاری، پیک‌های متناظر با نمونه کانی کلسیت با شدت بالایی ظاهر شده‌اند. بنابراین ترکیبات آلی که در اثر اشباع نفت خام جذب سطح سنگ شده بود، در اثر فرآیند شستشو از سطح جدا شده‌اند. تنها در فرکانس حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  پیک متناظر با O-H کششی ظاهر شده است. حضور این پیک

متناظر با افزایش‌هایی از گل حفاری است که دارای گروه عاملی هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود هستند. گلاپکول و کاستیک سودا منشا اصلی حضور OH در گل حفاری و فیلترات آن می‌باشند که با نفوذ به درون فضای متخلخل، جذب دیواره داخلی سطح سنگ شده (سطح سنگ خود قطبی بوده و تمایل شدید به جذب گروه‌های عاملی اسیدی و هیدروژن دار نشان می‌دهد) و سبب بروز تغییر خواص الکتروستاتیکی سطح سنگ می‌شود. به همین دلیل هم فرآیند بازیابی خواص پتروفیزیکی مغزه بعد از شستشو به‌طور کامل رخ نداده است. زاویه تماس نمونه مغزه تمیز برابر  $84^\circ$  می‌باشد که نشان می‌دهد مغزه آب دوست است. اشباع مغزه با نفت خام سبب نفت دوست شدن سطح مغزه می‌شود. میانگین زاویه تماس مغزه در این حالت  $122^\circ$  می‌باشد. نفوذ فیلترات گل حفاری به درون مغزه و بروز فعل و انفعالات شیمیایی بین آنها سبب بازیابی ترشوندگی مغزه و بروز تغییر در میزان زاویه تماس می‌باشد. به‌نحوی که زاویه تماس از  $122^\circ$  در حالت واقعی مخزن (نفت دوست) به  $76^\circ$  (آب دوست) تغییر می‌کند. لازم به ذکر است مغزه در مجاورت فیلترات نسبت به مغزه تمیز ابتدای آزمایش آبدوست تر است. با افزودن مونواتانول آمین، سطح سنگ نسبت به نمونه گل حفاری مشابه ساخته شده با کاستیک سودا نفت دوست تر شد و زاویه تماس حدود  $20^\circ$  درجه افزایش یافت. تغییر پتانسیل زتای سطح سنگ از  $10-$  به  $22-$  نشانگر افزایش قطبیت سطح سنگ می‌باشد. با افزایش عدد منفی پتانسیل زتای سطح، بار سنگ (بار منفی) افزایش می‌یابد و قطبیت سطح سنگ نیز بیشتر می‌شود. در نتیجه، این تغییر به معنای افزایش قطبیت و بار منفی سطح سنگ است. با این حال تغییر در فرمولاسیون گل حفاری، میزان پتانسیل زتای سطح سنگ را مجدد به عددی در حدود  $17-$  رسانده که بسیار نزدیک به پتانسیل زتای نمونه مغزه تمیز می‌باشد.

## مراجع

- [1]. Ahmad, M. S., Abdelazeez, M. K., & Zihlif, A. M. (1990). Microwave measurements on oilshale rocks. *Journal of Materials Science*, 25, 5019-5024.
- [2]. Chanaa, M. B., Lallemand, M., & Mokhlisse, A. (1994). Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field. *Fuel*, 73(10), 1643-1649.
- [3]. Bradhurst, D. H., & Worner, H. K. (1996). Evaluation of oil produced from the microwave retorting of Australian shales. *Fuel*, 75(3), 285-288. doi.org/10.1016/0016-2361(95)00232-4.
- [4]. Mokhlisse, A., & Chanâa, M. B. (1999). Effect of water vapor on the pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48(2), 65-76. doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00108-9.
- [5]. El harfi K., Mokhlisse A., Chanâa M.B., Outzourhit A., Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. *Fuel*, 79(7): 733-742. doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00209-4.
- [6]. Honeycutt, T., Sharivker, V., Sharivker, S., & Blinov, V. (2004). U.S. Patent Application No. 10/194,042.
- [7]. Qing, W., Baizhong, S., Aijuan, H., Jingru, B., & Shaohua, L. (2007). Pyrolysis characteristics of huadian oil shales. *Oil Shale*, 24(2). SSN 0208-189.
- [8]. Hascakir, B., & Akin, S. (2010). Recovery of Turkish oil shales by electromagnetic heating and determination of the dielectric properties of oil shales by an analytical method. *Energy & Fuels*, 24(1), 503-509. doi.org/10.1021/ef900868w.
- [9]. Han, X., Jiang, X., & Cui, Z. (2009). Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a new comprehensive utilization technology of oil shale. *Applied Energy*, 86(11), 2381-2385. doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.014.
- [10]. Kearl, P. M., & Ensley, D. L. (2010). U.S. Patent No. 7,828,057. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [11]. Pringle, F. G., Everleigh, C., & Forthe, J. (2010). U.S. Patent Application No. 12/572,715.
- [12]. Qing, W., Liang, Z., Jingru, B., Hongpeng, L., & Shaohua, L. (2011). The influence of microwave drying on physicochemical properties of liushuhe oil shale. *Oil Shale*, 28(1). SSN 0208-18.
- [13]. Wall, E. T., Damrauer, R., Lutz, W., Bies, R., & Cranney, M. (1979). Retorting oil shale by microwave power. DOI: 10.1021/ba-1979-0183.ch019.
- [14]. Chia-lun, J. H. (1979). Online measurements of the fast changing dielectric constant in oil shale due to high-power microwave heating. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 27(1), 38-43. DOI: 10.1109/TMTT.1979.1129555
- [15]. Judzis Jr, A., Hiatt, R. E., Williams, B., & Judzis, A. (1980). Absorption of microwave energy by oil shale; effects of shale richness, packing factor, and frequency. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 19(3), 465-469. doi.org/10.1021/i260075a023.
- [16]. Butts, J. R., Lewis, J. E., & Steward, F. R. (1983). Microwave heating of New Brunswick oil shale. *Journal of Microwave Power*, 18(1), 37-43. doi.org/10.1080/16070658.1983.11689308.
- [17]. Wall, E. T. (1983). Method and apparatus for recovering carbon products from oil shale (No. US 4376034)..
- [18]. Song, Y., Zhe, J., Lan, X., Zhao, X., Shang, W., & Sherritt, R. (2011). Microwave Pyrolysis for Yaojie Oil Shale.
- [19]. Na, J. G., Im, C. H., Chung, S. H., & Lee, K. B. (2012). Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties. *Fuel*, 95, 131-135. doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.029.
- [20]. Bientinesi, M., Petarca, L., Cerutti, A., Bandinelli, M., De Simoni, M., Manotti, M., & Maddinelli, G. (2013). A radiofrequency/microwave heating method for thermal heavy oil recovery based on a novel tight-shell conceptual design. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 107, 18-30. doi.org/10.1016/j.petrol.2013.02.014.



# Water Based Drilling Formulation Enhancement From Hydroxy to AminFunctional Groups to Reduce Formation Damage Caused by Mud Filtration in Carbonate Reservoirs

Kaveh Ebrahimzadeh<sup>1</sup> and Mohamad Reza Rasaei<sup>2\*</sup>

1. Petroleum Department, Kish International Campus, University of Tehran, Iran

2. Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

mrasaei@ut.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2024.5325.3372

Received: November/26/2023

Accepted: May/01/2024

## Introduction

Drilled wells in hydrocarbon reservoirs play a critical role in surface-reservoir communication. The primary purposes of a well include hydrocarbon fluid production and injection of various fluids such as water or gas to enhance recovery or disposal of waste fluids [1]. The ability to produce and inject fluids is among the key indicators of a hydrocarbon reservoir's viability. Furthermore, a reservoir with high porosity and permeability provides a higher capacity to transmit fluid from the reservoir to the wellbore for a given pressure drop compared to a reservoir with lower porosity and permeability. When injecting into such a reservoir, it is possible to inject fluids at higher rates. Formation damage refers to any detrimental process that reduces the productivity of an oil or gas well or the injectivity of a well compared to its natural state [2]. Thus, formation damage is an undesirable phenomenon that, if it occurs, can lead to operational difficulties and significant economic losses. Reduction

in oil and gas production rates, decreased water and gas injection rates into the reservoir, increased pressure drop due to production, and shortened reservoir life ultimately result in reduced economically recoverable hydrocarbon reserves. All of these are effects of formation damage [3].

## Materials and Methods

In this study, after determining the compositions of the cores and evaluating their dispersion is shown in Table 1, the quantity and type of clay minerals are determined using SEM, XRD, and XRF tests to identify their compositions, elements, and structure is shown in Table 2. In the first stage, a static filtration test of a sample of water-based drilling fluid which is shown in Table 3 is evaluated. During this test, a mud cake is formed, and its filtrates are analysed. Then, atomic spectrometry is performed on the sample to determine the percentage of elements and ions present in the drilling fluid filtrates.

Table 1 Petrophysical Properties of the Core Sample Used.

Sample	Weight (g)	Length (cm)	Diameter (cm)	Ka (md)	P.V (cm <sup>3</sup> )	G.D.	Porosity
1	92.77	4.167	3.77	7.8	11.011	2.605	23.62

Table 2 XRF Analysis of the Cleaned Washed Core Sample.

Sample	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cleaned Carbonate	70.76	12.6	6.23	4.6	2.3	3.51

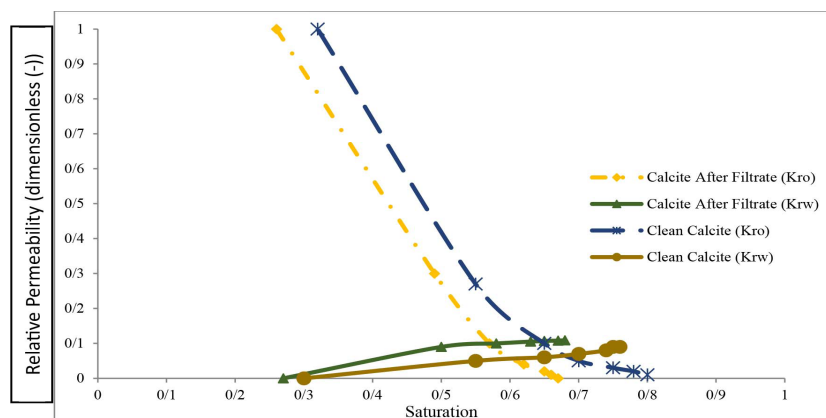
**Table 3** Glycol-based mud formulation sample.

Glycol Mud NISOC 75 pcf	
Fresh Water	350 cc
Caustic Soda	0.2 (ppb)
Soda Ash	0.5 (ppb)
KCl	21 (ppb)
XC – Polymer	0.5 (ppb)
Pac - LV	4 (ppb)
PHPA	1 (ppb)
Glycol	21 cc
Limestone	127.4 (ppb)

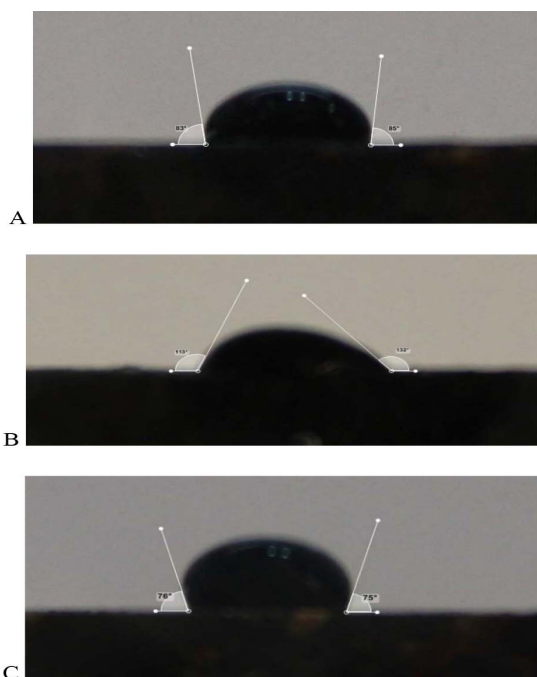
In the next stage, the drilling fluid filtrates separated from the mud are injected into the core using a circulating fluid injection system. In this system,

core flooding is performed, where drilling fluid with a predetermined flow rate is injected from one side, saturating the core with oil, and then circulated out from the other side. Essentially, the core is saturated with oil from the reservoir, and whenever possible, injection conditions are based on real conditions regarding the temperature and pressure of the well and reservoir.

Relative permeability and contact angle tests are performed on samples of reservoir rock before and after drilling fluid injection to determine changes in water and oil permeability and wettability is shown in [Figs 1 and 2](#). For a more accurate evaluation, Zeta potential tests are also performed to examine changes in surface electrical charge and their correlation with changes in wettability.



**Fig. 1** The graph illustrating the changes in relative permeability of the core concerning two fluids, water and crude oil, in both clean and contaminated cores with drilling fluid filtrate.



**Fig. 2** Measurement of the contact angle of the core sample in the space of the filter bubble with a drop of crude oil. A) Clean core. B) Oil-saturated core. C) Core washed with filtrate.

**Results and Discussion**

After conducting those above tests and determining the precise damages caused from both physical and chemical perspectives to the reservoir rock, the drilling fluid is modified and an optimized fluid is presented from the perspective of reservoir damage. For this purpose, ions and compounds that cause the most significant changes in reservoir damage are previously identified, and materials (nanomaterials, polymers, or synthetic materials) are provided as substitutes for them. After modifying the formulation of the drilling mud and replacing monoethanolamine by caustic soda in this formulation, the process of injecting the drilling mud filtrate into the oil-saturated reservoir was conducted again under similar conditions to evaluate the effectiveness of this addition in the drilling mud. Ultimately, the results of the contact angle of the reservoir sample with the drilling mud filtrate improved with monoethanolamine.

**Conclusions**

Glycol and caustic soda are the main sources of OH in drilling mud and its filtrate, which, upon penetration into the porous space, absorb onto the inner surface of the rock (the rock surface itself is polar and exhibits

a strong tendency to absorb acidic and hydrogen-containing functional groups), causing changes in the electrostatic properties of the rock surface. Furthermore, the use of monoethanolamine, due to the presence of the amine functional group, has a lesser effect on changes in surface wettability of the rock. Moreover, amines, compared to hydroxyl groups, form bonds with lower electronegativity differences and hence lower polarity. For this reason, they have less power in separating organic residues from the rock surface, and therefore their ability to wet the rock surface is lower.

**References**

1. Ahmad, M. S., Abdelazeez, M. K., & Zihlif, A. M. (1990). Microwave measurements on oilshale rocks. *Journal of materials science*, 25, 5019-5024.
2. Chanaa, M. B., Lallemand, M., & Mokhlisse, A. (1994). Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field. *Fuel*, 73(10), 1643-1649. doi.org/10.1016/0016-2361(94)90145-7.
3. Bradhurst, D.H., H.K. Worner (1996) Evaluation of oil produced from the microwave retorting of Australian shales. *Fuel*, 75(3), 285-288. doi.org/10.1016/0016-2361(95)00232-4.