

# 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>، محمدرضا رسایی<sup>۲\*</sup>

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

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

mrasaei@ut.ac.ir

## چکیده

آسیب در ناحیه نزدیک دیواره چاه، آسیب سازندی، 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 بوده 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 بدین منظور نمونه سنگ مخزن فرآوری شده از مخازن جنوب ایران تهیه شده 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 نفت و گاز و دارای تاییده از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شده و فیلترات آن با استفاده از دستگاه فیلترپرس جداسازی و به درون 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 به طور قابل توجه نیروی موینگی اعمال شده به سیال هیدروکربنی و 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 بجای هیدروکسی 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؛ گل حفاری

## مقدمه

سیالات حفاری یا به اصطلاح رایج گل های حفاری، نقش اساسی در حفاری چاه های نفت و گاز دارند. این سیالات به گونه ای فرمول بندی شده اند تا انواعی از عملیات را تحت محدوده وسیعی از دماها، فشارها و سنگ مخزن های متفاوت به انجام برسانند. شیمی فاز مایع، تعیین کننده نوع و مقدار مواد لازم برای حفظ چگالی، گرانی و خواص سیال می باشد. براساس تجربه های گذشته، گل های امولسیون «سیستم های انتخابی» برای حفاری چاه های چالش برانگیز خشکی، فلات قاره و آب های عمیق به منظور به حداقل رساندن خطر، به حداکثر رساندن عملکرد حفاری و کاهش هزینه ها بوده اند. گل های مبتنی بر آب معمولی (WBM) مزایای انطباق با محیط زیست، لجستیک جذاب و هزینه واحد نسبتاً پایین را ارائه می دهند، اما به طور مداوم به عملکرد حفاری OBM و SBM نزدیک نمی شوند. گل جدید مبتنی بر آب با کارایی بالا (HPWBM) برای بستن شکاف عملکرد حفاری قابل توجه بین WBM معمولی و سیستم های گل مبتنی بر امولسیون طراحی شد. این سیستم آزمایش های میدانی گسترده ای را روی چاه های بسیار چالش برانگیز خشکی، آب های عمیق و فلات قاره انجام داده است که در غیر این صورت با نفت یا گل های جدید حفر می شدند.

چاه های 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 می باشد [۶]. قابلیت تولید و نیز قابلیت تزریق پذیری از جمله شاخص های اصلی یک مخزن هیدروکربنی محسوب می شوند. 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 می آورد. به هنگام تزریق به چنین سازندی نیز، امکان تزریق سیال با دبی های بالاتر وجود دارد. پدیده آسیب سازند به هرگونه فرآیند مضرى اطلاق می شود که با تأثیر بر روی سازند مخزنی و بویژه تراوایی سنگ مخزن، قابلیت تولید یک چاه نفتی یا گازی و یا قابلیت تزریق پذیری یک چاه را نسبت به حالت طبیعی آن کاهش دهد. بنابراین آسیب سازند یک پدیده ی نامطلوب است که در صورت بروز می تواند مشکلات عملیاتی و زیان های 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 می باشد، همگی از آثار آسیب سازند هستند [۷ و ۸].

شدت آسیب سازند بستگی به عواملی از جمله نوع آسیب دارد. پدیده آسیب سازند می تواند در تمام مراحل مختلف حفاری، تکمیل چاه، تحریک چاه، تعمیر چاه و تولید از چاه اتفاق افتد. یکی از مهمترین این آسیب ها، در حین عملیات حفاری و بدلیل نفوذ فیلترات گل حفاری به درون مخزن اتفاق می افتد [۹]. از جمله رایج ترین مواردی که نفوذ فیلترات گل حفاری بدرون مخزن و محیط متخلخل ایجاد می کند، می توان به مهاجرت ذرات ریز درون مخزن به سمت چاه اشاره کرد که بستگی به سایز آن ها یا در درون سازند و در گلوگاه ارتباط حفره ها گرفتار می شوند و مانع از جریان سیال می گردند و یا در صورت عبور از حفره ها و ورود به چاه باعث ایجاد ساییدگی شدید در تأسیسات درون و برون چاهی می شوند [۱۰]. دبی تولید و جنس سنگ مخزن در بروز این نوع از آسیب بسیار تعیین کننده می باشد. انسداد ناشی از به دام افتادن فیلترات سیال حفاری در درون محیط متخلخل یکی دیگر از عواملی است که سیال حفاری سبب آسیب سازند می گردد. با ورود فیلترات سیال حفاری به درون فضای متخلخل مخزن، برهم کنش بین سنگ و سیال سازند رخ می دهد که تغییرات ترشوندگی و نفوذپذیری نسبی را بدنبال 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 می شود، آماس کردن و متورم شدن ذرات رسی سنگ مخزن است [۱۱]. با جذب مولکول های فیلترات سیال حفاری در درون ساختار سنگ، کانی های رسی در فضای متخلخل افزایش حجم می یابند و با متورم شدن آن ها مسیر جریان درون سازند محدود می شود. پدیده پیچیده دیگری که در اثر تماس کانی های رسی موجود در سنگ مخزن با فیلترات سیال حفاری رخ می دهد، سست شدن این کانی های رسی و در نتیجه حرکت آنها در فضای متخلخل و گیر افتادن آن ها در گلوگاه حفره های به هم متصل سنگ و مسدود کردن آن ها و نهایتاً انسداد مسیر جریان سیال هیدروکربنی می شود [۱۲]. برهمکنش سیالات ناهمسان همچنین می تواند به تشکیل ذرات Scale و سایر ذرات شناور منجر شود که اثرات زیانباری داشته و در نتیجه باعث کاهش تراوایی سازند و و ایجاد سایش در تأسیسات درون چاهی و سرچاهی می گردد [۱۳]. 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 آسیب سازند می گردد. بنابراین طراحی یک سیال حفاری با کمترین آسیب وارده به سازند از نکات بسیار مهمی است که بایستی در مورد سیالات حفاری به دقت بررسی و آنالیز گردد [۱۴ و ۱۵]. آسیب سازند به دلیل ورود فیلترات سیالات حفاری یک پدیده اجتناب ناپذیر است. هر چند که با طراحی یک سیال حفاری مناسب با خواص مطلوب می توان از شدت آن کاست و یا بروز آن را به تعویق انداخت، اما در بلند مدت ترمیم سازند جهت حفظ توان تولید اقتصادی یک چاه، ناگزیر است. جهت ترمیم سازند یا می بایست پوسته ایجاد شده در اطراف چاه را حذف کرد و یا به طریقی با عبور از آن ارتباط حفره چاه با بخش آسیب ندیده مخزن را برقرار نمود [۱۶ و ۱۷]. هدف این پروژه بررسی و مطالعه یک نوع سیال حفاری پایه آبی به کار برده شده در مخازن هیدروکربنی ایران از نقطه نظر آسیب سازندی می باشد. پارامترهای مهم در بحث ارزیابی آسیب سازندی شامل ارزیابی عمق نفوذ فیلترات سیال حفاری در مغزه، آنالیز مهاجرت ذرات و تورم کانی های رسی به دلیل فیلترات سیال حفاری وارد شده به محیط متخلخل و بررسی برهم کنش بین فیلترات سیال حفاری با نفت مخزن و همچنین سطح سنگ در مغزه و میکرو مدل از نقطه نظر تشکیل میکروامولسیون ها و تغییرات ترشوندگی است. نهایتاً از نتایج آن بمنظور طراحی و بهینه سازی یک سیال حفاری بهینه ازهدف این پروژه بررسی و مطالعه یک نوع سیال حفاری پایه آبی به کار برده شده در مخازن هیدروکربنی ایران از نقطه نظر آسیب سازندی می باشد.

## 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 ساعت در دمای ۱۵۰ درجه فارنهایت 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 ۱۰۰ تا ۱۷۰ lbm/gal فرموله شده است ارائه می کند که مشخصات رئولوژیکی پایداری را نشان می دهد. به عنوان مثال، یک فرمول ۱۴۰ پوند بر گرم در دمای ۱۵۰ درجه فارنهایت به مدت ۱۶ ساعت، ویسکوزیته پلاستیکی 29 cp (PV) و نقطه تسلیم 22 lbf/100 ft<sup>2</sup> (YP) را ارائه کرد. سیال جدید ویسکوزیته، تعلیق کافی، استحکام برشی کم، پایداری شیل و کنترل فیلتراسیون را تا دمای ۴۰۰ درجه فارنهایت حفظ می کند و سیال در برابر آلودگی مقاوم را داشت. [۱-۴] همچنین آقای Wall, E.T در تحقیقات خود به این نتیجه دست یافت که آسیب سازند به دلیل ورود فیلترات سیالات حفاری یک پدیده اجتناب ناپذیر است. هدرروی سیال اضافی، باید طراحی شوند. به عبارت دیگر سیالات حفاری مخلوطی از ترکیبات شیمیایی و طبیعی هستند که مهمترین وظایف آنها روان سازی و خنک کردن مته حفاری، انتقال کننده های حفاری و پاک سازی چاه، کنترل فشارهای سازندی، تحمل قسمتی از وزن رشته حفاری و همچنین انتقال توان هیدرولیکی پمپ های گل به مته می باشد. سیالات حفاری نقش مهمی در عملیات حفاری چاه های نفت و گاز ایفا می کنند. اهمیت گل های حفاری در عملیات حفاری مانند اهمیت خون و گردش آن در بدن موجود زنده است [۵].

در مطالعه آقای Jay P. Simpson و همکارانش از گل های پایه نفتی برای پایداری گمانه و حفاظت در برابر خوردگی استفاده شد. آنها به نرخ حفاری معادل حفاظت خوب از پایه آب دست یافتند. آنها به نرخ های حفاری معادل گل های پایه آب خوب دست یافتند. همچنین توسعه میدانی سیستم گل پایه نفتی کم کلئید را توصیف کردند و نشان دادند که گل حفاری اصلاح شده تاثیر بسزایی در فرآیند حفاری داشته. در مطالعه آقای William Dye و همکارانش یک سیستم جدید گلی مبتنی بر آب به عنوان یک جایگزین با کارایی بالا و سازگار با محیط زیست برای گل های مبتنی بر روغن و امولسیون مصنوعی (OBM/SBM) با موفقیت معرفی کردند.

در این تحقیق بعد از تعیین ترکیبات مغزه ها و ارزیابی پراکندگی، مقدار و نوع کانی های رسی با استفاده از آزمایش های SEM، XRD و XRF تا ترکیبات، عناصر و ساختار آن تعیین شود، در مرحله اول آزمایش فیلتراسیون استاتیکی یک نمونه سیال حفاری پایه آبی مورد ارزیابی قرار داده شد. در طی این تست کیک گل تشکیل شده و فیلترات آن آنالیز شد. پس از آن آزمایش اسپکترومتری اتمی بروی نمونه انجام تا درصد عناصر و یون های موجود در فیلترات سیال حفاری تعیین گردد که این آزمایشات در دانشکده مواد و متالوژی دانشگاه تهران انجام شد. در مرحله بعد، فیلترات جدا شده سیال حفاری بوسیله سیستم تزریق سیال بدون مغزه به صورت گردشی به درون مغزه تزریق شد. در این سیستم core flooding از یک سمت با دبی تعیین شده سیال حفاری تزریق می گردد و بعد از تماس با سنگ مخزن اشباع از نفت، از سمت دیگر بصورت گردشی خارج شد. این آزمایش در پژوهشگاه صنعت نفت صورت گرفت. در واقع مغزه توسط نفت همان مخزن، اشباع شده و حتی المقدور، شرایط تزریق براساس شرایط واقعی از نظر دما و فشار چاه و مخزن انجام شد. بعد از فرایند تزریق، تخلخل و نفوذپذیری مغزه اندازه گیری شد تا میزان تغییرات آنها از نقطه نظر آسیب فیزیکی سازندگی ارزیابی گردد. نمونه سنگ مخزن قبل و بعد از تزریق تحت آزمایش CT Scan برای تعیین پراکندگی مواد جامد سیال حفاری و ساختار فضای متخلخل سنگ مخزن وارد شده به درون محیط متخلخل و همچنین ارزیابی کیک گل درونی قرار گرفت. این آزمایش در بیمارستان امام خمینی (ره) انجام گرفت. از نمونه های سنگ مخزن قبل و بعد از تزریق سیال حفاری آزمایشات نفوذپذیری نسبی و زاویه تماس به منظور تعیین تغییرات نفوذپذیری آب و نفت و همچنین ترشوندگی گرفته شد. برای ارزیابی دقیق تر، تست های پتانسیل زتا نیز به منظور بررسی تغییرات بار الکتریکی سطحی و ارتباط آن با تغییرات ترشوندگی، گرفته شد. از نمونه مغزه ها قبل و بعد از تزریق سیال حفاری، مقاطع نازکی گرفته می شود و آزمایشات FTIR به منظور بررسی تغییرات پیوند شیمیایی میان نفت و سنگ مخزن که در اثر حضور فیلترات سیال حفاری صورت می پذیرد، تعیین می گردد [۱۸-۲۰]. همچنین این مهم برای ارزیابی تغییرات بوجود آمده در ساختار مولکولی نفت چسبیده به سطح سنگ بوسیله تست NMR انجام گرفت. همچنین مقاطع نازکی از مغزه در داخل اون رطوبت گیر قرار داده شد و پس از خشک شدن، بمنظور بررسی و تعیین عناصر و یون های وارد شده به درون فضای متخلخل و تغییرات ساختاری بوجود آمده، از آنها تست های SEM و EDX گرفته شد. این سیستم همچنین مجهز به Mapping می باشد که پراکندگی این عناصر را می توان مورد ارزیابی قرار داد. این آزمایشات در دانشکده مواد و متالوژی دانشگاه تهران صورت می گیرد. از آزمایشات IFT و میکرومدل های شیشه ای نیز بمنظور مشاهده برهم کنش بین فیلترات سیالات حفاری و نفت مخزن از نقطه نظر تشکیل میکرومولسیون ها استفاده شد. در واقع در این روش بوسیله روش قطره آویزان، IFT میان قطره نفت و فیلترات سیال حفاری اندازه گیری شد و در حالت دینامیکی نیز بدون یک میکرومدل شیشه ای اشباع از نفت فیلترات سیال حفاری تزریق شد تا تغییرات رفتار رئولوژی را بتوان مشاهده نمود.

پس از انجام این آزمایشات و تعیین دقیق آسیب های وارده از نقطه نظر فیزیکی و شیمیایی به سنگ مخزن، مرحله اصلاح سیال حفاری و ارائه سیال بهینه از منظر آسیب سازندگی شد. برای این مهم، ابتدا یون ها و ترکیباتی که بیشترین تغییرات را در آسیب سازندگی وارد می کنند که قبلا مشخص شده اند، اصلاح شده و مواد (نانو مواد، پلیمر و یا مواد سنتزی) جایگزین آنها ارائه شد و مجددا در هر مرحله تست ها تکرار شدند تا در نهایت به یک فرمولاسیون جدید سیال حفاری بدست آمد. برای سیال حفاری جدید بهینه سازی شده، آزمایشات ذکر شده تکرار شدند. فرمولاسیون گل مورد استفاده در این مطالعه ابتداء مطابق با جدول ۱ ساخته شد. این فرمولاسیون بر مبنای اطلاعات به دست آمده از شرکت های فعال در حوزه گل حفاری در میادین جنوب غربی ایران تهیه شده است و مورد تایید پژوهشگاه صنعت نفت نیز می باشد.

جدول ۱: فرمولاسیون گل گلیکولی به دست آمده از شرکت NISOC

Glycol Mud NISOC 75 pcf	
Fresh Water	۳۵۰ (سی سی)
Caustic Soda	۰/۲ (ppb)
Soda Ash	۰/۵ (ppb)

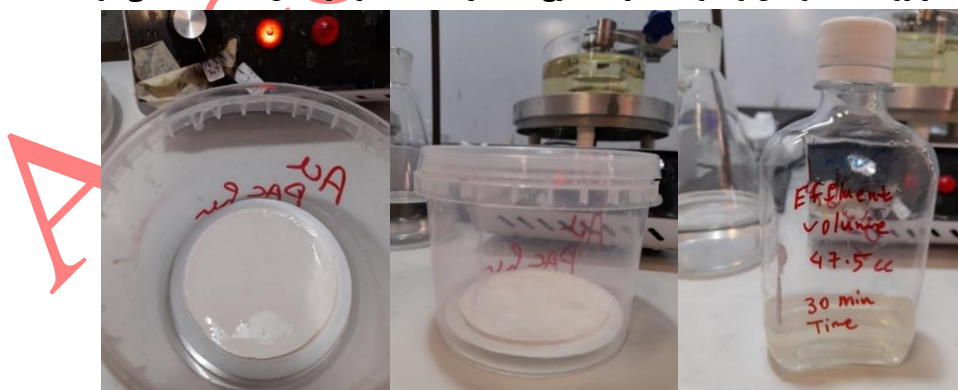
KCl	۲۱ (ppb)
XC – Polymer	۰/۵ (ppb)
Pac - LV	۴ (ppb)
PHPA	۱ (ppb)
Glycol	۲۱ (سی سی)
Limestone	۱۲۷/۴ (ppb)

## نتایج و بررسی

**ساخت گل حفاری:** در این مطالعه از گل پایه آبی استفاده شده است. در محفظه مناسب بر طبق جدول ۱ آب اضافه شد. سپس کاستیک سودا و سودااش به حلال اضافه می‌شوند. این دو ترکیب عموماً به عنوان تنظیم کننده و حفظ کننده PH آب به آن اضافه می‌شوند. PH بین ۹ الی ۱۱ تنظیم شد. سپس پتاسیم کلراید با غلظت معین به ترکیب افزوده می‌شود. این ماده در تعیین میزان آن با فراوانی کانی های رسی در نظر گرفته شوند. پتاسیم کلراید به آرامی به محلول در حین هم خوردن افزوده می‌شود. پس از آن Pac LV برای پایداری گل و ویسکوزیته مد نظر وزن شده و به محلول گل در حال هم خوردن افزوده می‌شود. محلول نهایی به طور کامل هموزن شد. PHPA نیز برای کنترل هرزروی با غلظت گفته شده به محلول گل در حال هم خوردن افزوده می‌شود. در ادامه گلیکول برای تامین خواص لوبریکنت 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 تست شد تا مقیاس نرمال باشد.

ویسکوزیته ظاهری نمونه گل حفاری ساخته شده ۷۹ سانتی پواز و مقدار yield stress آن در بازه ۱۵ الی ۲۰ پوند بر ۱۰۰ فوت مربع متغیر بود که بازه ای استاندارد محسوب می‌شود.

گل حفاری مطابق با فرمولاسیون ارائه شده بر 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 پام به دستگاه، نمونه فیلترات از دستگاه خارج و کیک گل بر روی کاغذ واتمن جمع شد. میزان فیلترات برای نمونه گل حفاری حدود ۲۰ تا ۳۰ میلی لیتر در مدت زمان سی دقیقه اندازه گیری شد. همچنین مقدار چگالی نمونه گل ساخته شده ۹/۲۷ پوند بر گالن بدست آمد. کیک گل جمع شده بر روی کاغذ واتمن و نمونه فیلترات خارج شده از دستگاه نیز در شکل ۱ مشاهده می‌شود.



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

## آنالیز ساختار کیک گل و فیلترات با تست ها آنالیز دستگاهی

با توجه به تست اسپکترومتری اتمی نمونه فیلترات گل حفاری، جدول ۲ عناصر حاضر در نمونه فیلترات را نشان می‌دهد. طبق نتایج جدول، سدیم بیشترین فراوانی را در بین فلزات در فیلترات پایه آبی دارا می‌باشد. پتاسیم و منیزیم نیز فراوانی بالایی در نمونه فیلترات دارند. با این حال فراوانی باریوم و آلومینیوم و آهن نسبت به سایر فلزات کمتر است.

جدول ۲: فراوانی عناصر حاضر در فیلترات گل حفاری حاصل از تست اسپکتروسکوپی اتمی با دقت ۱ ppm

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

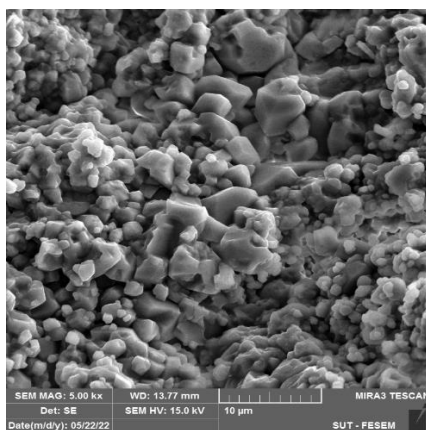
سدیم موجود در سیال حفاری ممکن است به دلیل حضور سدیم در آب استفاده شده به عنوان بخشی از ترکیب سیال حفاری باشد. همچنین مقدار بسیار کم سودا قلیایی که با غلظت ۰/۲ ppb در سیال حفاری استفاده شده است، ممکن است به عنوان منبع سدیم در پساب سیال حفاری حاصل از آزمایش فیلتراسیون حضور داشته باشد. حضور سدیم با غلظت ۰/۵ ppb سوداش در سیال حفاری نیز می‌تواند به عنوان یک منبع سدیم در پساب مایع حفاری بعد از آزمایش فیلتراسیون نمایان شود.

با توجه به ترکیب سیال حفاری، منشا حضور کلسیم در فیلترات به افزایه limestone برمی‌گردد. نمونه گل حفاری حدود ۱۲۷ ppb آهک دارد. در حین پروسه فیلتراسیون، مقداری کمی limestone درون آب قابلیت انحلال ۴۵٪ پذیری دارد که همین موضوع سبب گذر آن از فیلتر و ورود آن به فیلترات حاصل می‌شود. منشا احتمالی پتاسیم در فیلترات گل حفاری افزایه پتاسیم کلراید می‌باشد. منشا حضور منیزیم به افزایه‌هایی نظیر زانتان گام، Pac-LV و PHPA بر می‌گردد. این افزایه‌ها شامل مقداری منیزیم هستند که در تحت فشار فیلترپرس می‌توانند وارد خروجی سیال حفاری شوند.

شکل ۲، تصاویر SEM نمونه کیک گل را نشان می‌دهد. بافت کیک گل در زیر میکروسکوپ به وضوح به ساختار ناتراوای آن اشاره داشته و صحه می‌گذارد. آنالیز تصاویر با استفاده از پردازش گره‌های تصاویر نشان داد قطر بزرگترین حفره در ساختار کیک زیر ۱ میکرون است که سبب می‌شود 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 می‌دهد. مقایسه نتایج به وضوح نشان می‌دهد سه عنصر کربن و اکسیژن و کلسیم اصلی ترین عناصر سازنده کیک گل به شمار می‌روند. سدیم با فراوانی حدود ۱/۵٪ در ساختار کیک مشاهده می‌شود. منیزیم و آلومینیوم و کلر نیز کمتر از ۱٪ در نمونه فراوانی دارند. این موضوع به وضوح نشان می‌دهد بافت اصلی سازنده کیک گل متشکل از کانی کربناته (CaCO<sub>3</sub>) و پلیمر PAC-LV می‌باشد. حضور سدیم در بافت کیک گل، می‌تواند اثبات کننده حضور PAC-LV در ساختار کیک باشد. پراکندگی عناصر در سطح کیک گل نیز با استفاده از آنالیز EDX mapping تهیه شده 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).

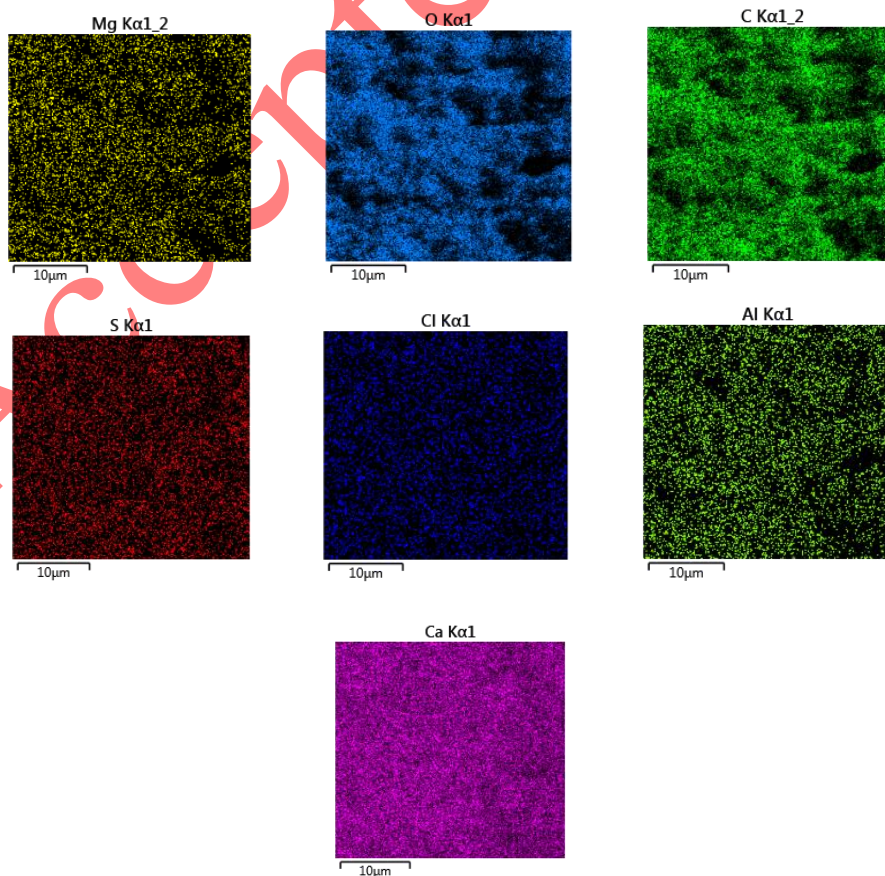




شکل ۲: تصویر SEM نمونه کیک گل

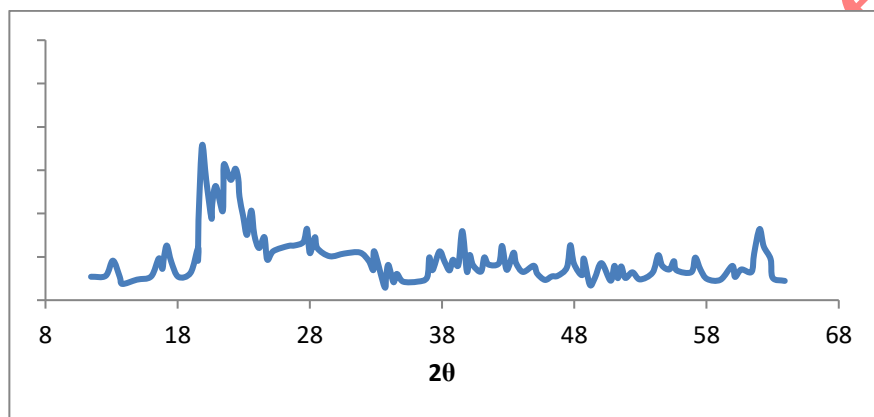
جدول ۳: فراوانی عناصر سطح کیک گل با استفاده از آنالیز EDX

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

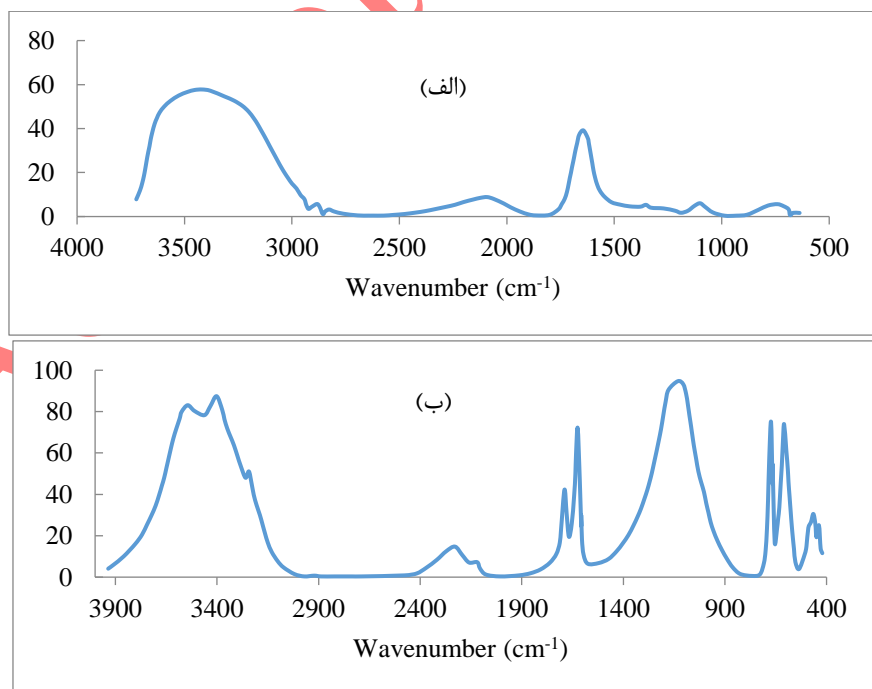


شکل ۳: نحوه پراکندگی عناصر مختلف در سطح کیک گل تهیه شده با استفاده از مپینگ آنالیز EDX

شکل ۴ طیف XRD نمونه کیک گل را نشان می‌دهد. در  $2\theta$  برابر  $29/5$  و  $47/5$  دو پیک با شدت متوسط متناظر با کانی کلسیت مشاهده می‌شود که مربوط به ترکیب limestone اضافه شده به گل حفاری می‌باشد. به علاوه پیک های حاضر در بازه  $20$  تا  $26$  متناظر با پیک Si-O موجود در ساختار کیک گل است که در ترکیب limestone به صورت کانی سیلیکا مشاهده می‌شوند. کانی های رسی هم با فراوانی کم در ساختار گل حفاری حضور دارند و پیک های متناظر با آن در  $2\theta$  برابر  $19$  و  $34$  مشاهده می‌شود. طیف FTIR نمونه گل حفاری ساخته شده و طیف FTIR نمونه کیک گل جدا شده در دستگاه فیلتر پرس در شکل ۵ مشاهده می‌شود. در طیف FTIR، برخی از باندها با فرکانس های خاص نشان می‌دهند که مرتبط با گروه های عاملی خاصی هستند. برای مثال، باندهای جذب شده در ناحیه  $3200-3600$  سانتی-متر- $1$  معمولاً به وابستگی های کمپلکس هیدروژنی (OH) اشاره دارند و باند در ناحیه  $1700-1750$  سانتی-متر- $1$  ممکن است به وابستگی های کربونیل (C=O) مرتبط با کتون ها و آلدهیدها اشاره کند.



شکل ۴: طیف XRD نمونه کیک گل

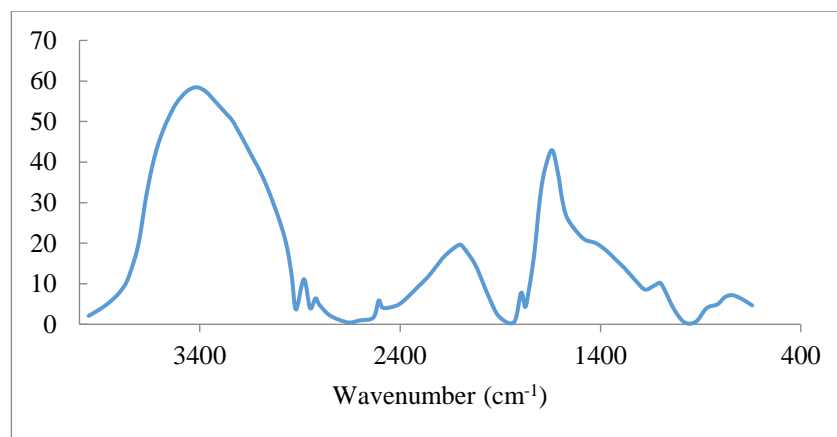


شکل ۵: (الف) طیف FTIR نمونه گل حفاری (ب) طیف FTIR نمونه کیک گل



طیف FTIR نمونه کیک گل جدا شده در دستگاه فیلتر پرس را نشان می‌دهد. پیک دوگانه در فرکانس ۳۵۴۷ و ۳۴۰۳ سانتی متر-۱ مربوط به O-H کششی است. منشا حضور کربوکسیل در کیک گل افزایه گلایکول است. در فرکانس ۱۱۳۶ سانتی متر-۱ پیک عریض و شدید مشاهده می‌شود که متناظر با group (CO3) کششی می‌باشد. افزایه PAC-LV که از افزایه های مهم در کیک گل می‌باشد.

شکل ۶ طیف 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 در طیف این نمونه نیز در فرکانس ۳۴۲۰ سانتی متر-۱ به صورت عریض و شدید ظاهر شده است. پیک در فرکانس ۱۶۸۰ سانتی متر-۱ با شدت بیشتر ظاهر شده است که متناظر با گروه عاملی کربونیل است. منشا اصلی کربونیل در طیف FTIR نمونه فیلترات افزایه PHPA می‌باشد. در فرکانس ۱۱۱۱ سانتی متر-۱ نیز پیک متناظر با ترکیبات کربناته (-CO32) ظاهر شده است.



شکل ۶: طیف FTIR نمونه فیلترات گل حفاری

## 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 نفت های متوسط طبقه بندی شود. ویسکوزیته آن در دمای ۱۵ درجه سیلسیوس برابر ۵۴/۹۴ سانتی پویز می‌باشد. محتوای آسفالتین آن ۷/۶٪ گزارش شد که میزان نسبتا بالایی می‌باشد و ریسک رسوب آسفالتین در اثر برخورد سیال ناسازگار نظیر فیلترات گل حفاری با نفت خام را افزایش می‌دهد.

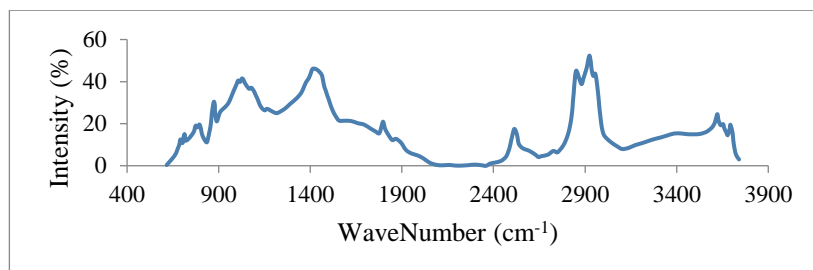
جدول ۴: مشخصات عمومی و آنالیز نفت خام مورد استفاده در این مطالعه

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.%)

طیف FTIR نمونه نفت خام در شکل ۷ مشاهده می‌شود و پیک حاضر در فرکانس  $1079 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  و  $1032 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی S=O سولفوردار سولفوکساید می‌باشند. با این تفاوت که پیک  $1079 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی S=O

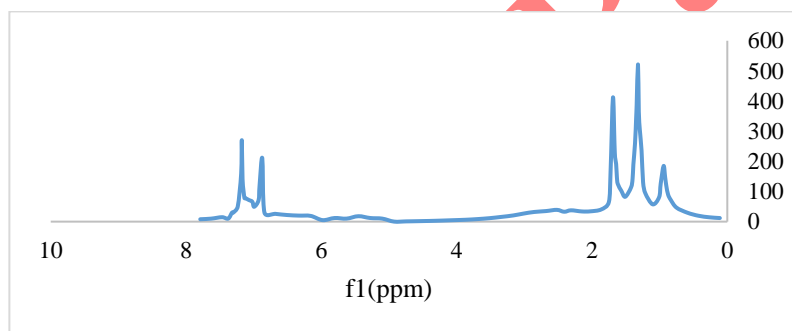
است که در آن گوگرد به یک کربن آلیفاتیکی و یک کربن آروماتیکی متصل است. پیک  $1032 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{S=O}$  است که در آن گوگرد به دو اتم کربن اشباع متصل است.

در بازه  $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  که اصطلاحاً ناحیه آروماتیک نامیده می‌شود، در نمونه نفت خام سه پیک با شدت متوسط مشاهده شد که متناظر با Aromatic C-H هستند. ظهور همزمان سه پیک در این ناحیه نشان می‌دهد که آرایش حلقه‌های آروماتیکی احتمالاً به فرم tri polycyclic aromatic compounds است. پیک حاضر در فرکانس  $694 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  متناظر با O-H خمشی است.

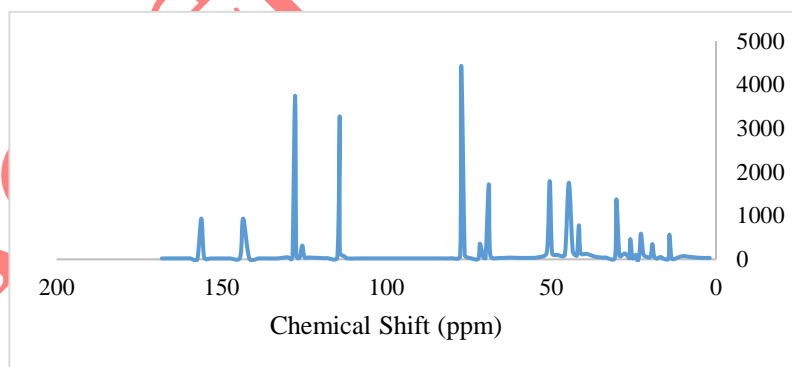


شکل ۷: طیف FTIR نمونه نفت خام

طیف  $1\text{H-NMR}$  نمونه نفت خام در شکل ۸ و طیف  $13\text{C-NMR}$  آن در شکل ۹ مشاهده می‌شوند.



شکل ۸: طیف  $1\text{H-NMR}$  نمونه نفت خام مورد استفاده



شکل ۹: طیف  $13\text{C-NMR}$  نمونه نفت خام مورد استفاده

نتایج شاخص‌های کمی اشاره شده در فوق در جدول ۵ ارائه شده است. نمونه نفت خام میزان آروماتیسیته بالایی از خود نشان می‌دهد. با این حال، شاخص long chain index 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 بالارفتن کیفیت نفت خام و افزایش قابلیت حرکت آن در فضای متخلخل می‌انجامد. دو شاخص condensation و substitution 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. ثانياً آرایش حلقه های متد para-condensed می باشد که سبب می شود تا ترکیبات از پایداری بالایی برخوردار باشند و امکان تجزیه یا شکستگی آنها در مجاورت منابع دمایی به حداقل برسد.

جدول ۵: شاخص های کمی محاسبه شده برای نمونه نفت خام

شاخص	$C_{al}$	$C_{ar}$	$f_a$	$n_1$	$n_2$	$\vartheta$	$\omega$	$A_s$	$\tau$
نمونه نفت خام	۵۷/۹۶	۴۲/۰۴	۰/۴۲	۳/۷۸	۰/۳۲	۰/۲۹	۲/۱۵	۲/۳۶	۰/۴۴۶

بنابراین می توان نتیجه گرفت نمونه نفت خام قابلیت بالایی در جهت جذب به سطح سنگ کربناته و ایجاد تغییر در زاویه تماس و ترشوندگی را دارا می باشد. شاخص colloidal instability index (CII) نمونه نفت خام نیز برابر ۱/۱۶ محاسبه شد که در زمره نفت های ناپایدار دسته بندی می شود.

### آنالیز نمونه سنگ

مغزه نمونه گیری 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 می گیرد. ستاپ سر هم شده و با روشن کردن گرم کن (منتل) گرمای لازم برای تبخیر حلال فراهم می شود. با توجه ترکیب حلال مورد استفاده، دما در ۱۱۰ درجه سیلسیوس تنظیم می شود. بخارات تولوئن بعد از برخورد با مبرد که در بالای انگشتانه دستگاه قرار گرفته است، میعان شده و بر روی نمونه مغزه می ریزد. 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 می شوند.

حدود ۳۰ دقیقه زمان می برد تا حلال کاملاً روی نمونه را پوشانده و قسمت U شکل دستگاه را در بر گیرد. در این زمان، خاصیت مکش سیفون رخ داده و پروسه مجدد تکرار می شود. این فرآیند تا جایی ادامه می یابد که رنگ حلال شست و شو درون انگشتانه تقریباً بی رنگ شود. ترکیبات آلی شست شده از درون مغزه، درون بالن به همراه حلال جمع می شوند. بنابراین پس از اتمام شست و شو ضروری است تا این ترکیب تغلیظ شده و آلودگی های آن جداسازی شوند. از آنجایی فشار بخار تولوئن + متانول بسیار پایین است، با حرارت کم به سرعت تبخیر شده و ترکیبات آلی در انتهای بالن تجمع خواهند. مغزه پس از انجام فرآیند شست و شو تحت آنالیزهای ساختاری قرار خواهد گرفت و زین پس تحت عنوان مغزه شسته شده در این رساله اطلاق خواهد شد. شکل ۱۰ تصاویری از نمونه مغزه تمیز پس از شست و شو در متد ساکسوله و خشک شدن در آون دما-بالا را نشان می دهد.



شکل ۱۰: نمونه مغزه تمیز پس از شست و شو در ساکسوله جهت رفع آلودگی

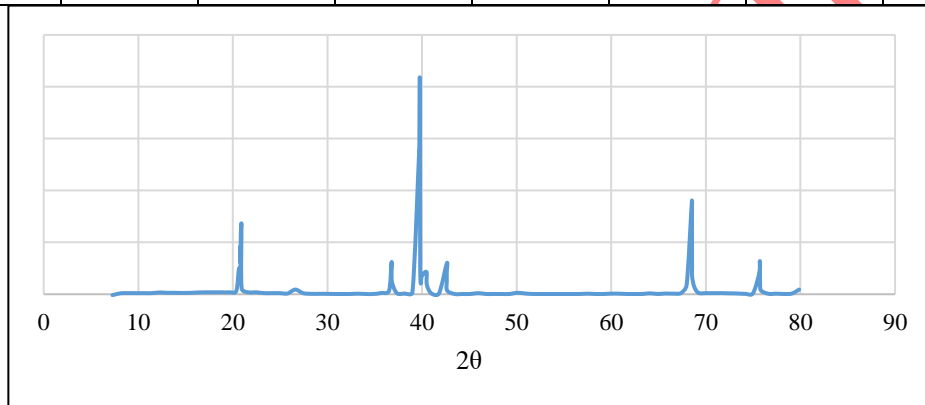
خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه استفاده شده، در جدول ۶ ارائه شده است. میزان تخلخل نمونه مغزه بالاتر از ۲۵٪ گزارش شد که نشان می دهد مغزه به هیچ عنوان tight نبوده و از فضای خالی قابل قبول برخوردار است. بنابراین شبیه ساز خوبی برای لایه

مخزنی کربناته می‌باشد. تراوایی نمونه مغزه نیز بالاتر از ۷ میلی داری است که امکان جریان سیال نفت خام و فیلترات را با اعمال فشار متناسب ممکن می‌سازد.

طیف XRD نمونه مغزه در شکل ۱۱ و آنالیز XRF در جدول ۷ ارائه شده است. در طیف XRD (انتشار پرتو ایکس) نمونه‌های سنگ کربناته، معمولاً پیک‌هایی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود کریستال‌ها و ساختار داخلی نمونه است. پیک  $2\theta$  حدود  $29/5$  درجه معمولاً مربوط به کریستال کلسیت (Calcite) است و نشانگر وجود این ترکیب در نمونه است. پیک  $2\theta$  حدود  $33/5$  تا  $34/5$  درجه معمولاً نشانگر وجود کریستال آراگونیت (Aragonite) در نمونه است. پیک  $2\theta$  حدود  $45-47$  درجه مربوط به کریستال دولومیت (Dolomite) است و می‌تواند در نمونه‌های کربناته حضور داشته باشد. پیک حاضر در برابر  $67$  درجه مربوط به کانی آنهیدرید می‌باشد که نوعی کانی سولفات پایه کلسیم بوده و این پیک از مشخصه‌های آن می‌باشد. با این حال نتایج طیف سنجی XRF نشان می‌دهد با توجه به اکسیدهای فلزی سازنده نمونه سنگ، قسمت عمده مغزه از کانی کلسیت تشکیل شده است.

جدول ۶: خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه استفاده شده

نمونه	وزن (گرم)	طول (cm)	قطر (cm)	$K_a$ (md)	P.V ( $cm^3$ )	G.D.	تخلخل
۱	۹۲/۷۷	۴/۱۷۶	۳/۷۷	۷/۸	۱۱/۰۱۱	۲/۶۰۵	۲۳/۶۲

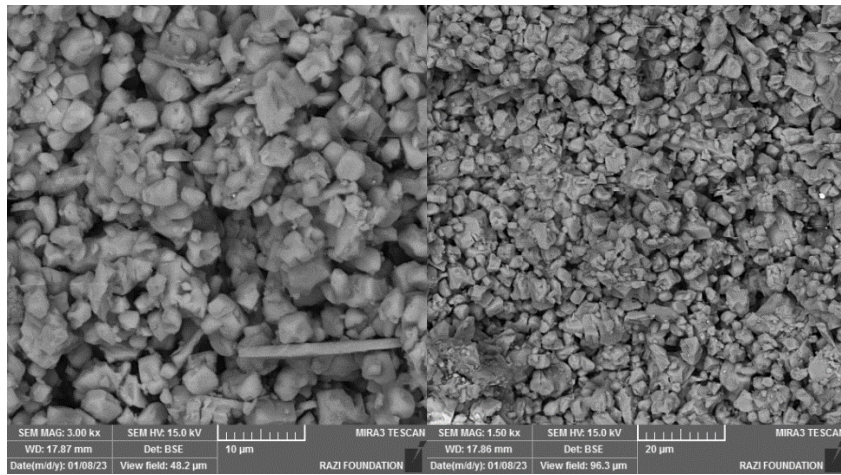


شکل ۱۱: طیف XRD نمونه مغزه کربناته تمیز پس از شست و شو در ساکسوله

جدول ۷: آنالیز XRF نمونه مغزه تمیز شسته شده

نمونه	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>
کربناته تمیز	۷۰/۷۶	۱۲/۶	۶/۲۳	۴/۶	۲/۳	۳/۵۱

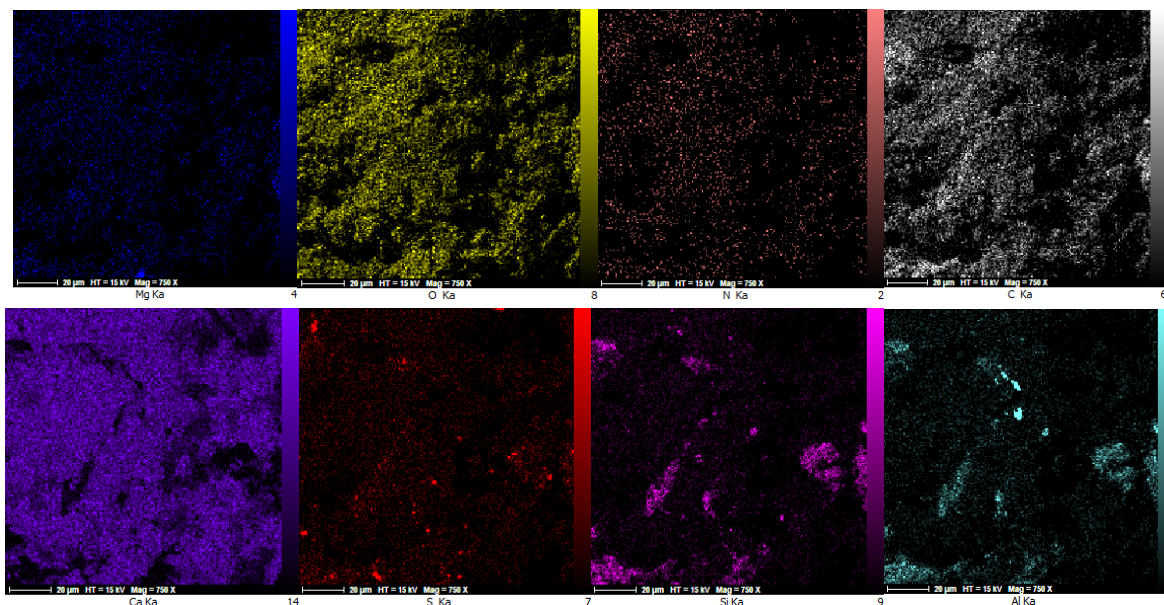
تصاویر FeSEM نمونه مغزه تمیز در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود. تصاویر در دو بزرگنمایی ۲۰ و ۱۰ میکرون تهیه شدند و بافت منظم دانه سنگ در آن کاملاً مشخص هستند. نتایج آن به ترتیب در جدول ۸ و شکل ۱۳ مشاهده می‌شود. پراکندگی عناصر در سطح نشان می‌دهد کانی اصلی تشکیل دهنده نمونه مغزه کانی کلسیت بوده و CaCO<sub>3</sub> ترکیب غالب در نمونه مغزه می‌باشد. همچنین نتایج مپینگ حاصل از طیف سنجی XRF را تایید کرد. فراوانی منیزیم در سطح سنگ، حضور مقداری کانی دولومیت در کنار کانی کلسیت در نمونه مغزه را تایید کرد. در عین حال هیچ گونه آلودگی اعم از آلی و غیرآلی در نمونه مغزه پس از شست و شو به چشم نمی‌خورد.



شکل ۱۲: تصاویر FeSEM نمونه مغزه تمیز فاقد آلودگی

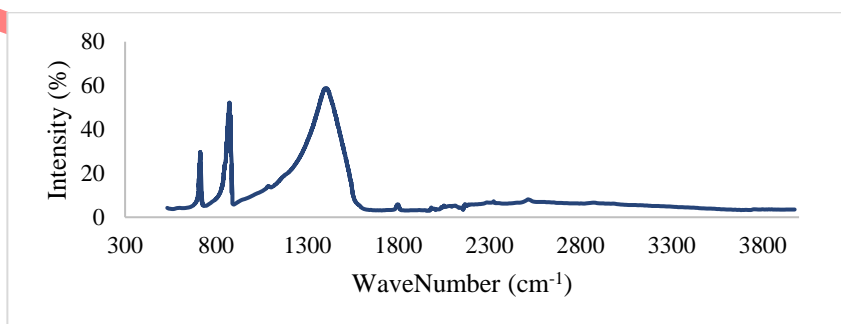
جدول ۸: نتایج آنالیز EDX نمونه مغزه تمیز

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 ۱۳: مپینگ پراکندگی عناصر در سطح سنگ کربناته

شکل ۱۴ طیف FTIR نمونه مغزه تمیز را نشان می‌دهد. در طیف FTIR نمونه مغزه تمیز، چند پیک اصلی مشاهده می‌شود که پیک حاضر در فرکانس حدود  $1420 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط  $\text{C-O stretching}$  می‌باشد. این پیک شدیدترین پیک طیف کربناته تمیز بوده و بسیار پهن می‌باشد. پیک نازک حاضر در فرکانس  $805 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط  $\text{C-O Bending}$  می‌باشد. 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 (Acidic) 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 برتراکشی (Adsorptive) است و با یون‌های هیدروژن ( $\text{H}^+$ ) و عملکرد اسیدی تعامل دارد. این مقدار پتانسیل زتا نشان می‌دهد که نمونه سنگ کربناته توانایی تعامل با یون‌های هیدروژن را دارد و ممکن است 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.



شکل ۱۴: طیف FTIR نمونه مغزه تمیز کربناته

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 به عنوان سیال غیر امتزاج پذیر با نفت خام سبب جاروب شدن بخشی از نفت خام از درون حفرات مغزه می‌شود. با این حال حرارت دهی مجدد مغزه و لندازه گیری پارامترهای پتروفیزیکی مغزه سبب بازیابی تخلخل تا حد قابل قبولی می‌شود. اما تراوایی مغزه به عنوان یکی از پارامترهای موثر در تعیین خواص جریان‌ی بیش از ۵۰ درصد کاهش یافته است.

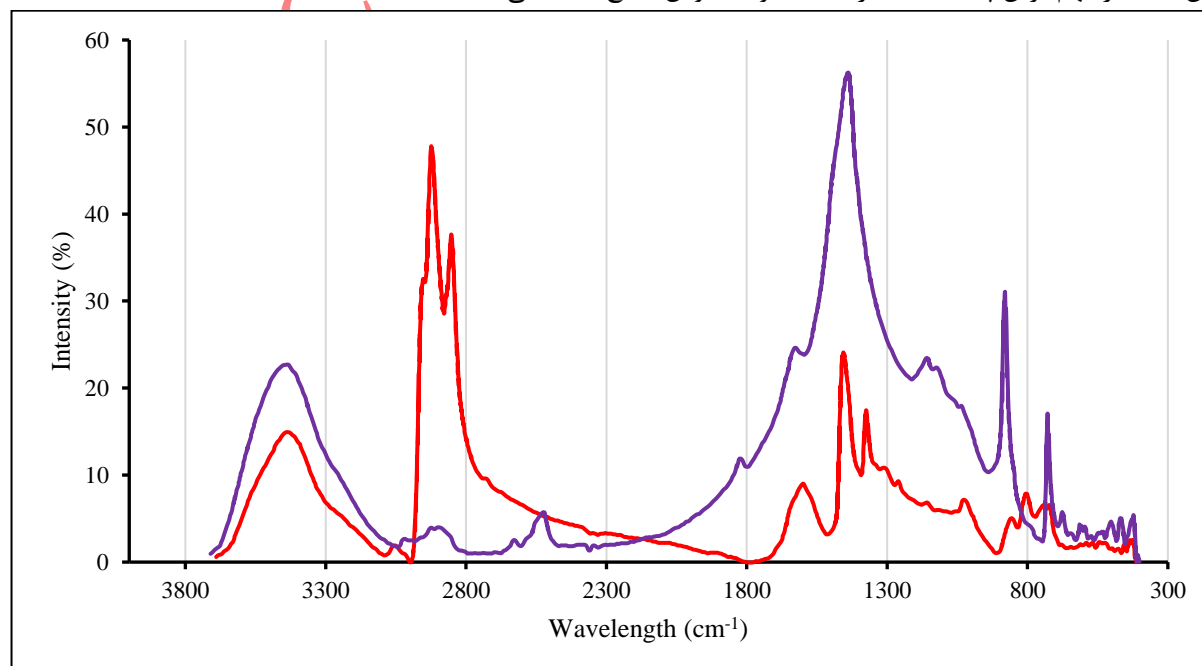
جدول ۹: تغییرات در خواص پتروفیزیکی نمونه مغزه پس اشباع با نفت خام و تزریق فیلترت سیال حفاری

نمونه	وزن (گرم)	$K_a$ (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 فیلترت	۹۳/۸۱	۳/۵۸	۱۰/۱۴	۲۱/۷۵

طیف FTIR نمونه مغزه اشباع از نفت خام و بعد از تزریق فیلترت سیال حفاری در شکل ۱۵ ارائه شده است. طیف FTIR 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 FTIR شاهد حضور هیچگونه از پیک‌های متناظر با کانی‌های سنگی نظیر کلسیت نخواهیم بود.

طبق شکل ۱۵، در طیف نمونه مغزه شسته شده با فیلترت گل حفاری، پیک‌های متناظر با نمونه کانی کلسیت (کانی سنگی) با شدت بالایی ظاهر شده‌اند. بنابراین ترکیبات آلی که در اثر اشباع نفت خام جذب سطح سنگ شده بود، در اثر فرآیند شست و شو از سطح جدا شده‌اند. تنها در فرکانس حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  پیک متناظر با O-H Stretching ظاهر شده است. حضور این پیک متناظر با افزایش هایی از گل حفاری است که دارای گروه عاملی هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود هستند. گلاپکول 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 شست و شو به طور کامل رخ نداده است.

در طیف نمونه مغزه اشباع از نفت خام در بازه مذکور سه پیک در فرکانس  $2957\text{ cm}^{-1}$ ،  $2922$  و  $2853$  مشاهده شدند که نشان‌دهنده 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 مهم‌ترین پیک‌ها متناظر با نفت دوست بودن سطح سنگ می‌باشند.



شکل ۱۵: طیف FTIR نمونه مغزه اشباع از نفت خام (قرمز) و نمونه مغزه بعد از تزریق فیلترت سیال حفاری (آبی)

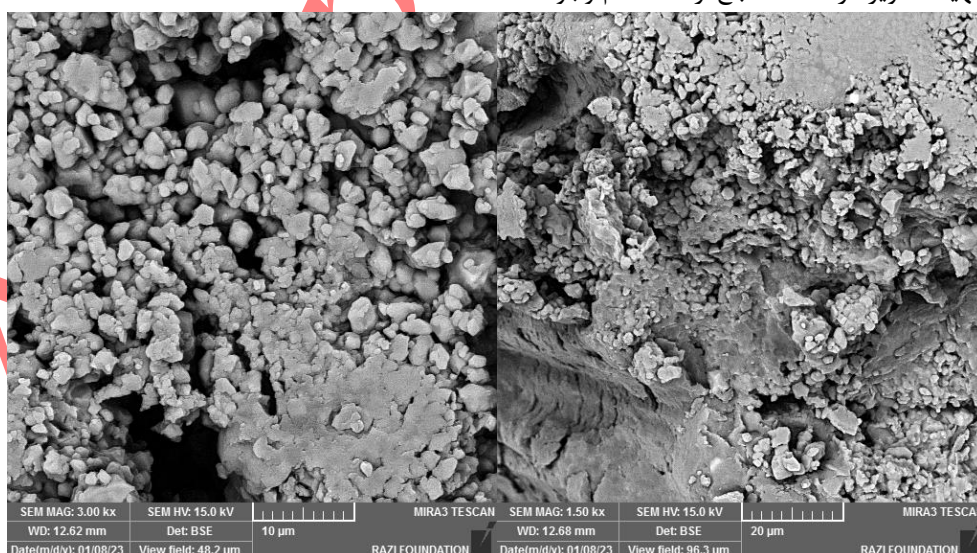
پتانسیل زتای سطح سنگ به عنوان بیانگر خواص الکتروستاتیکی سطح بعد اشباع مغزه با نفت خام و بعد از تزریق فیلترت دچار تغییر می‌شود. بعد از اشباع سطح سنگ با نفت خام، پتانسیل زتا به ۱۰- تغییر می‌کند. با این حال بعد از نفوذ فیلترت، میزان پتانسیل زتای سطح ۲۲- می‌باشد. تغییر پتانسیل زتای سطح سنگ از ۱۷- به ۱۰- 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 به طور کلی با وجود یون‌های منفی بر روی سطح سنگ، نشان دهنده 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. به عبارت دیگر می‌توان گفت قطبیت سطح سنگ کاهش پیدا کرده و تمایل آن به برقراری پیوند با یون‌ها و ترکیبات مجاور به طور 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 به طور نتیجه تمایل به جذب یون‌های هیدروژن در اطراف آن نیز افزایش می‌یابد. این ممکن است منجر به افزایش تشکیل پیوندهای هیدروژنی در سطح سنگ شود.

شکل ۱۶ تصاویر FeSEM سطح سنگ بعد از تزریق فیلترت (البنه با ذکر این نکته که سنگ درون آن قرار گرفته تا به طور کامل خشک شود) را نشان می‌دهد. 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.

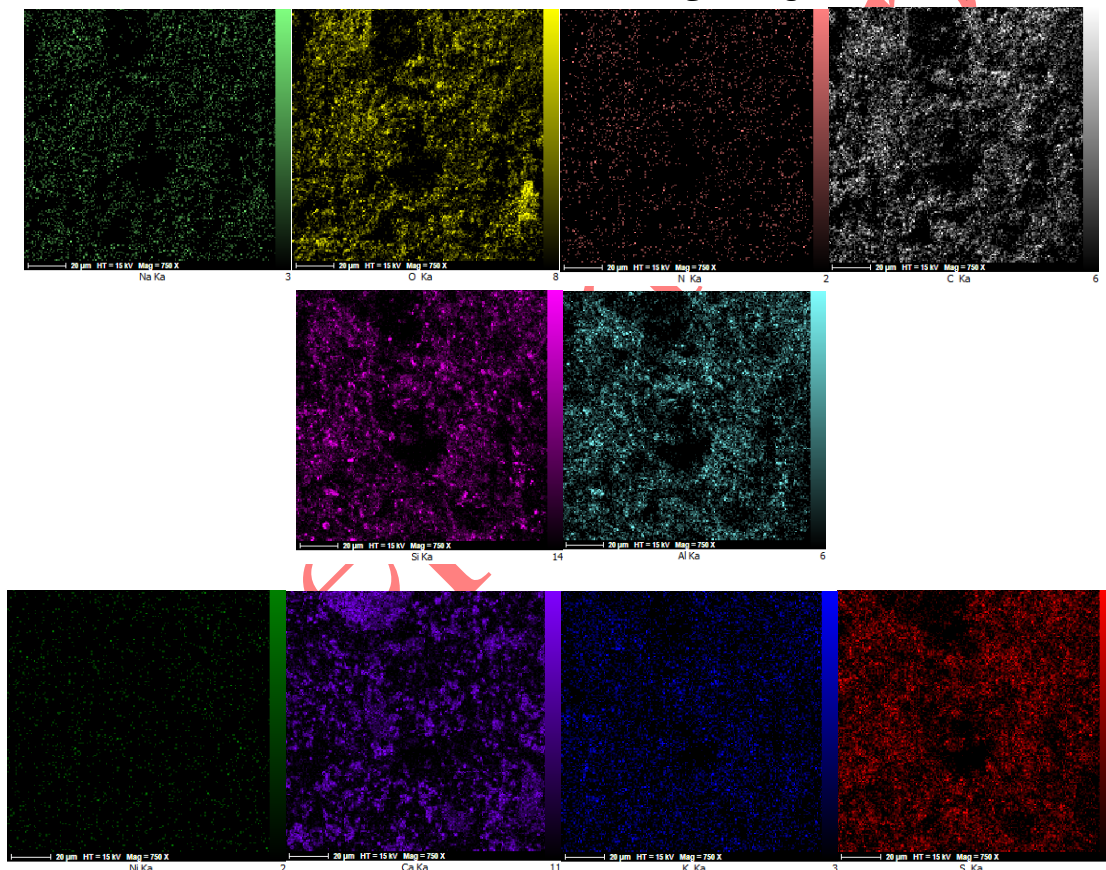


شکل ۱۶: تصاویر FeSEM نمونه سنگ بعد از تزریق فیلترت

رسوخ فیلترت گل حفاری به درون مغزه تغییراتی در تصاویر FeSEM نمونه مغزه ایجاد کرده است. رسوبات و تشکیل لایه که فیلترت گل حفاری شامل برش‌های معدنی و شیمیایی باشد که با ورود به درون مغزه، رسوباتی روی سطح مغزه تشکیل داده اند که در دیواره داخلی خلل و فرج نمایان است. این رسوبات باعث تغییر در پوشش سطح مغزه و تغییر در تصویر FeSEM

شده اند. تغییر در ساختار سطح که ورود فیلترتات گل حفاری به درون مغزه منجر به تغییر ساختار سطح مغزه شده است. بازتراکم سطح، تشکیل حفره‌ها، شکستگی‌ها یا تغییرات دیگر در ساختار سطحی مغزه رخ داده است که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود. تغییر در ترکیب شیمیایی که فیلترتات گل حفاری می‌تواند ترکیب شیمیایی سطح مغزه را تغییر دهد. این تغییرات می‌توانند منجر به تشکیل رسوبات جدید، تغییر رنگ و تغییرات شیمیایی دیگر در سطح مغزه شوند که با استفاده از SEM قابل مشاهده هستند. شکل ۱۷ آنالیز مپینگ پراکندگی عناصر در سطح نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترتات را نشان می‌دهد. مقادیر فراوانی اتمی و وزنی عناصر حاصل از آنالیز EDX در سطح نیز در جدول ۱۰ ارائه شده است. بعد از نفوذ فیلترتات، فراوانی عناصر فلزی سدیم و پتاسیم و آلومنیوم به طور قابل توجهی در سطح سنگ افزایش یافته اند که نشان از جذب سطحی احتمالی آنها به سطح سنگ می‌دهد که سبب بروز آسیب در سنگ شده اند و تغییر در پتانسیل زتای سطح سنگ نیز می‌تواند ریشه در حضور کاتیون‌های آزاد در سطح سنگ داشته باشد.

کاتیون‌های آزاد به دلیل بار مثبت خود به سطح سنگ منفی جذب می‌شوند و توانایی جذب آنها افزایش می‌یابد. این جذب الکترواستاتیکی می‌تواند باعث افزایش قطبیت سطح سنگ و تغییر در پتانسیل زتای آن شود. همچنین کاتیون‌های آزاد می‌توانند با گروه‌های فعال منفی سطح سنگ، مانند گروه‌های کربوکسیلات، سولفونات و... پیوند یونی برقرار کنند. این پیوند یونی باعث تغییر در پتانسیل زتای سطح سنگ می‌شود.



شکل ۱۷: آنالیز مپینگ پراکندگی عناصر در سطح نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترتات

همچنین بعد از اشباع سنگ با نفت خام، فراوانی گوگرد در سطح سنگ نیز افزایش یافته است. به نظر می‌رسد 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 می‌دهند. به همین دلیل فراوانی گوگرد به عنوان یکی از عناصر اسیدی اصلی سازنده نفت خام در سطح سنگ افزایش یافته است.

جدول ۱۰: آنالیز EDX نمونه مغزه بعد از نفوذ فیلترتات 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	۳۰/۲
وانادیم	۰/۰۳	۰/۰۵
نیکل	۰/۰۶	۰/۰۹

برای سنجش تغییرات ترشوندگی حادث شده در نمونه مغزه در هر مرحله، زاویه تماس مغزه با قطره نفت خام اندازه گیری شد که تصاویر در شکل ۱۸ مشاهده می شود. زاویه تماس نمونه مغزه تمیز برابر ۸۴ درجه می باشد که نشان می دهد مغزه آب دوست است. میانگین زاویه تماس مغزه در این حالت ۱۲۲ درجه می باشد. نفوذ فیلترات گل حفاری به درون مغزه و بروز فعل و انفعالات شیمیایی بین آنها سبب بازایی ترشوندگی مغزه و بروز تغییر در میزان زاویه تماس می باشد. به نحوی که زاویه تماس از ۱۲۲ در حالت واقعی مخزن (نفت دوست) به ۷۶ درجه (آب دوست) تغییر می کند. لازم به ذکر است مغزه در مجاورت فیلترات نسبت به مغزه تمیز ابتدای آزمایش آبدوست تر است.

در فرمولاسیون گل حفاری مذکور، ترکیباتی که می توانند به بروز تغییرات در زاویه تماس (contact angle)، ترشوندگی و آبدوستی سطح مغزه کمک کنند، عبارتند از:

۱. سورفکتانتها: ترکیباتی مانند PAC LV و PHPA که در فرمولاسیون ذکر شده اند، می توانند به عنوان سورفکتانتها عمل کنند و به بروز تغییرات در زاویه تماس و ترشوندگی سطح مغزه کمک کنند.

۲. سدیم هیدروکسید (Caustic Soda): حضور سدیم هیدروکسید در فرمولاسیون گل حفاری می تواند 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 می کند و باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی بروی سطح می شود. پیوندهای هیدروژنی باعث تغییر خواص سطحی سنگ می شوند، از جمله کاهش زاویه تماس (contact angle) و افزایش ترشوندگی سطح (wettability).

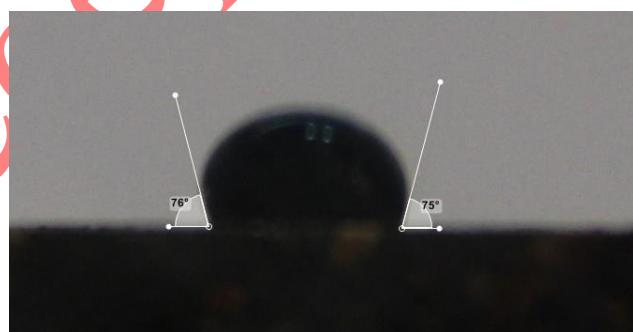
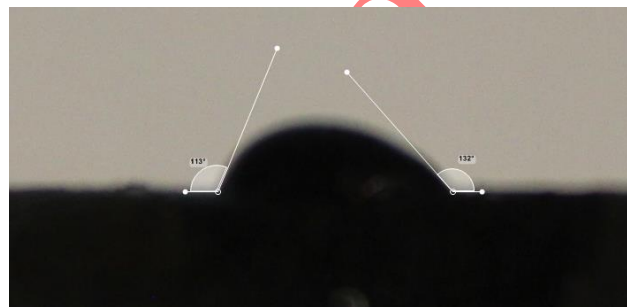
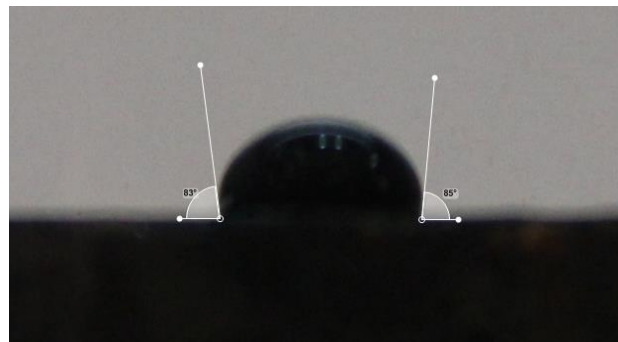
همچنین، کاستیک سودا می تواند با کربناتهای موجود در سنگهای کربناته تعامل داشته باشد و فرایند کاربوناتاسیون را آغاز کند. این فرایند می تواند به تشکیل کربناتهای جدید و تغییر خواص سطحی سنگ منجر شود.

به علاوه، برهم کنش میان کاستیک سودا و سطح سنگ می تواند توسط عوامل دیگری نیز مؤثر باشد، مانند تشکیل فلوکولانتها و رسوباتی که ممکن است در حضور کاستیک سودا تشکیل شوند. در کل، برهم کنش مولکولی بین کاستیک سودا و سطح سنگ می تواند به وسیله پیوندهای هیدروژنی و سایر مکانیسمهای شیمیایی و فیزیکی صورت گیرد و باعث تغییر خواص سطحی سنگ می شود.

برهم کنش مولکولی بین PAC-LV و سطح سنگ نیز می تواند از طریق چند مکانیسم مختلف صورت گیرد. یکی از مکانیسمهای اصلی برهم کنش میان PAC LV و سطح سنگ، تشکیل پیوندهای هیدروژنی است. این پلیمر دارای گروههای عاملی هیدروکسیل است که می توانند شبیه کاستیک سودا عمل کند اما با قدرت بسیار کمتر. این پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل لایه های پلیمری PAC LV روی سطح سنگ می شوند و ممکن است به تثبیت آن بر روی سطح سنگ کمک کنند.



برهم کنش مولکولی بین PHPA و سطح سنگ نیز می‌تواند از طریق چند مکانیسم مختلف صورت گیرد. PHPA یک پلیمر آنیونی است که در حضور آب و به دلیل گروه‌های کربوکسیلیک ( $\text{COOH}^-$ ) موجود در زنجیره پلیمری، می‌تواند به سطح سنگ متصل شده و با آن برهم کنش داشته باشد.



شکل ۱۸: اندازه گیری زاویه تماس نمونه مغزه در فضای بالک فیلترات با قطره نفت خام. بالا) مغزه تمیز. میانی) مغزه نفتی. پایین) مغزه شسته شده با فیلترات

تراوایی نسبی به توانایی فضای متخلخل در حمل یک سیال در حضور سیال دیگر گفته می‌شود که تابعی از اثر مرکب (Composite effect) چندین پارامتر از قبیل هندسه فضای خالی، ترشوندگی، توزیع سیالات و تاریخچه اشباع می‌باشد. شکل ۱۹ نمودار تراوایی نسبی مغزه تمیز و مغزه آسیب دیده با فیلترات گل حفاری را نسبت به دو فاز غالب نفت خام و آب نشان

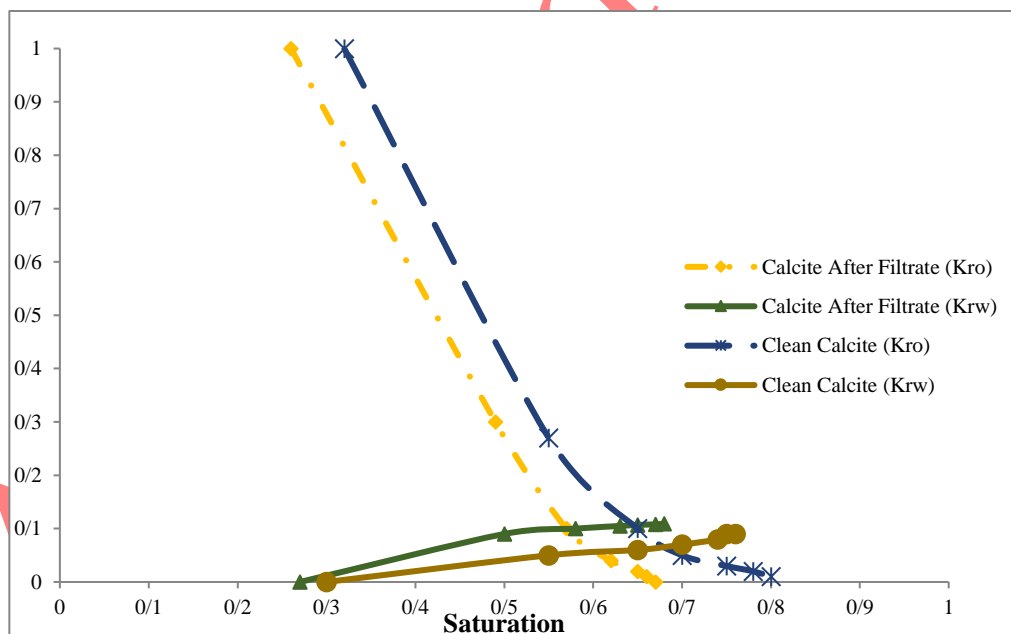
می‌دهد. حال ترشوندگی فاکتوری بسیار مهم در تراوایی نسبی سیالات مخزنی می‌باشد؛ چراکه ترشوندگی کنترل‌کننده موقعیت، جریان و نحوه توزیع سیالات درون فضای متخلخل می‌باشد.

در صورتی که نمونه مغزه، شدیداً آبدوست باشد، آب حفرات کوچک را درون فضای متخلخل اشغال خواهد 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 ۱۹ مقادیر تراوایی نسبی دو فاز آب و نفت را بر حسب درجه اشباع فاز آب (Sw) نشان می‌دهد. تراوایی نسبی هر یک از فازها طی دو فرآیند آشام و تخلیه در دو حالت اندازه‌گیری شد، اول در حالتی که مغزه تمیز بوده است. دوم مربوط به حالتی است که مغزه آلوده فیلترت حفاری شده است.

با آلوده شدن به فیلترت سیال حفاری، مغزه به سمت آبدوست تر شدن پیش رفته است و خواص جریانی مغزه نسبت به فازهای ترکنده و غیرترکنده تحت تاثیر قرار گرفته اند. به ازای هر درجه اشباع آب دلخواه، Water relative permeability در گراف مربوط به مغزه آلوده به فیلترت حفاری نسبت به مغزه تمیز افزایش یافته است. به طور مشابه oil relative permeability در گراف مغزه آلوده به فیلترت نسبت به گراف تمیز کاهش یافته است. دلیل این پدیده این است که سیال ترکنده (نفت خام) تمایل دارد تا از طریق فضاهای خالی و less permeable حرکت کند؛ در حالی که سیال غیرترکنده (آب) به آسانی از طریق فضاهای خالی درشت عبور خواهد کرد و اصطکاک اضافی در مسیر حرکتی آن وجود نخواهد داشت.

Crossover point در نمودار سنجش تراوایی نسبی به درجه اشباعی از فاز آب درون فضای متخلخل گفته می‌شود که در آن تراوایی نسبی فاز آب و نفت با هم برابر باشد و نمودار تراوایی نسبی دو فاز یکدیگر را قطع کرده باشند انتظار می‌رود با آلوده شدن مغزه به فیلترت سیال حفاری و جذب برش‌هایی از آن به سطح کلسیت، ترشوندگی به سمت آبدوست سوق پیدا کند.



شکل ۱۹: نمودار تغییرات تراوایی نسبی مغزه نسبت به دو سیال آب و نفت خام در مغزه تمیز و مغزه آلوده به فیلترت سیال حفاری

## تست دینامیکی میکرومدل

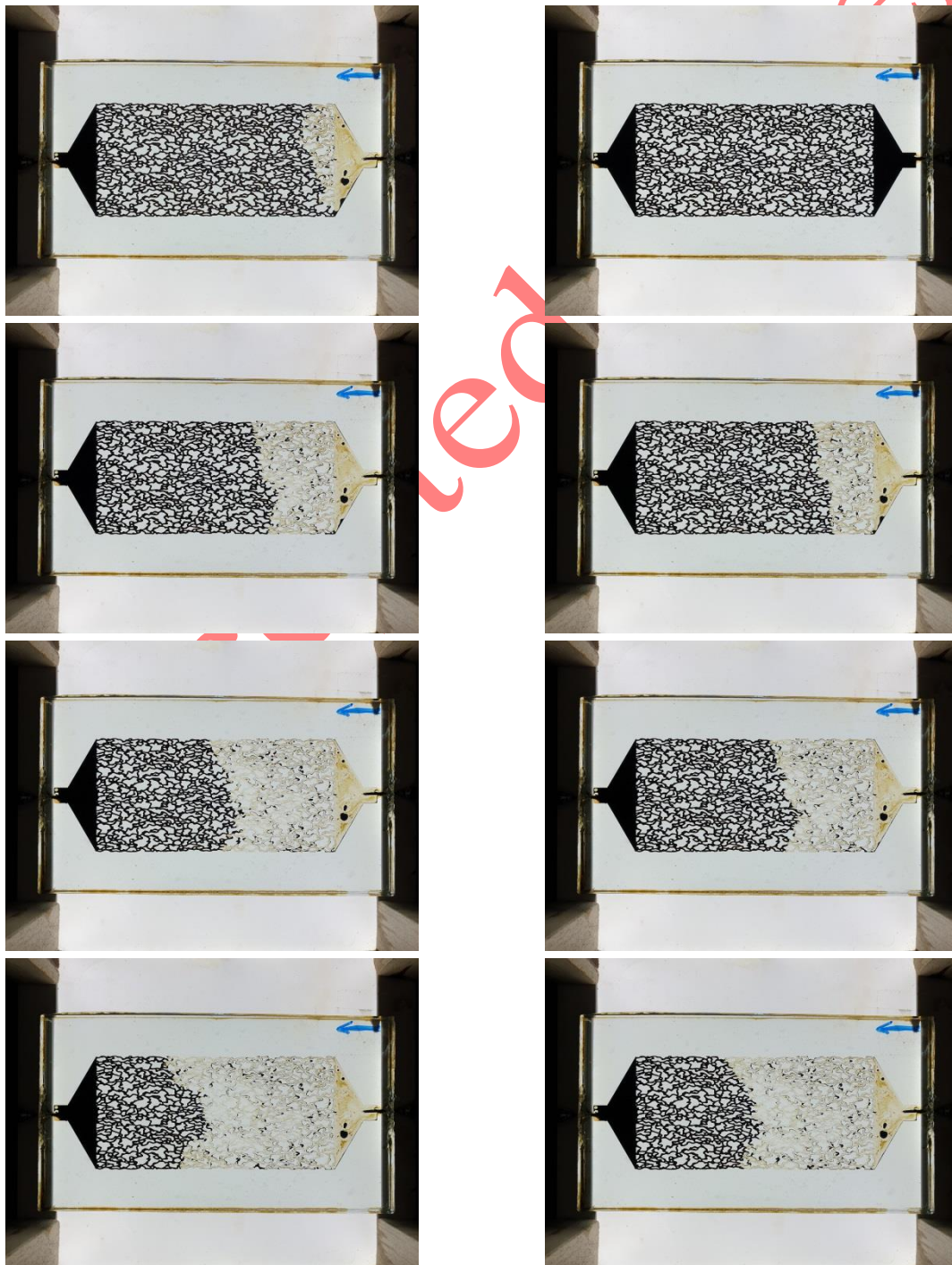
اگر یک میکرومدل (که یک نماینده کوچک از ساختار سنگی یک مخزن نفت است) با نفت خام اشباع شود و سپس آب به درون آن تزریق شود، چندین عوامل می‌توانند تاثیر بگذارند. این تاثیرات به وابستگی از ویژگی‌های خاص میکرومدل و خصوصیات نفت و فیلترت در سیستم موردنظر وابسته است.

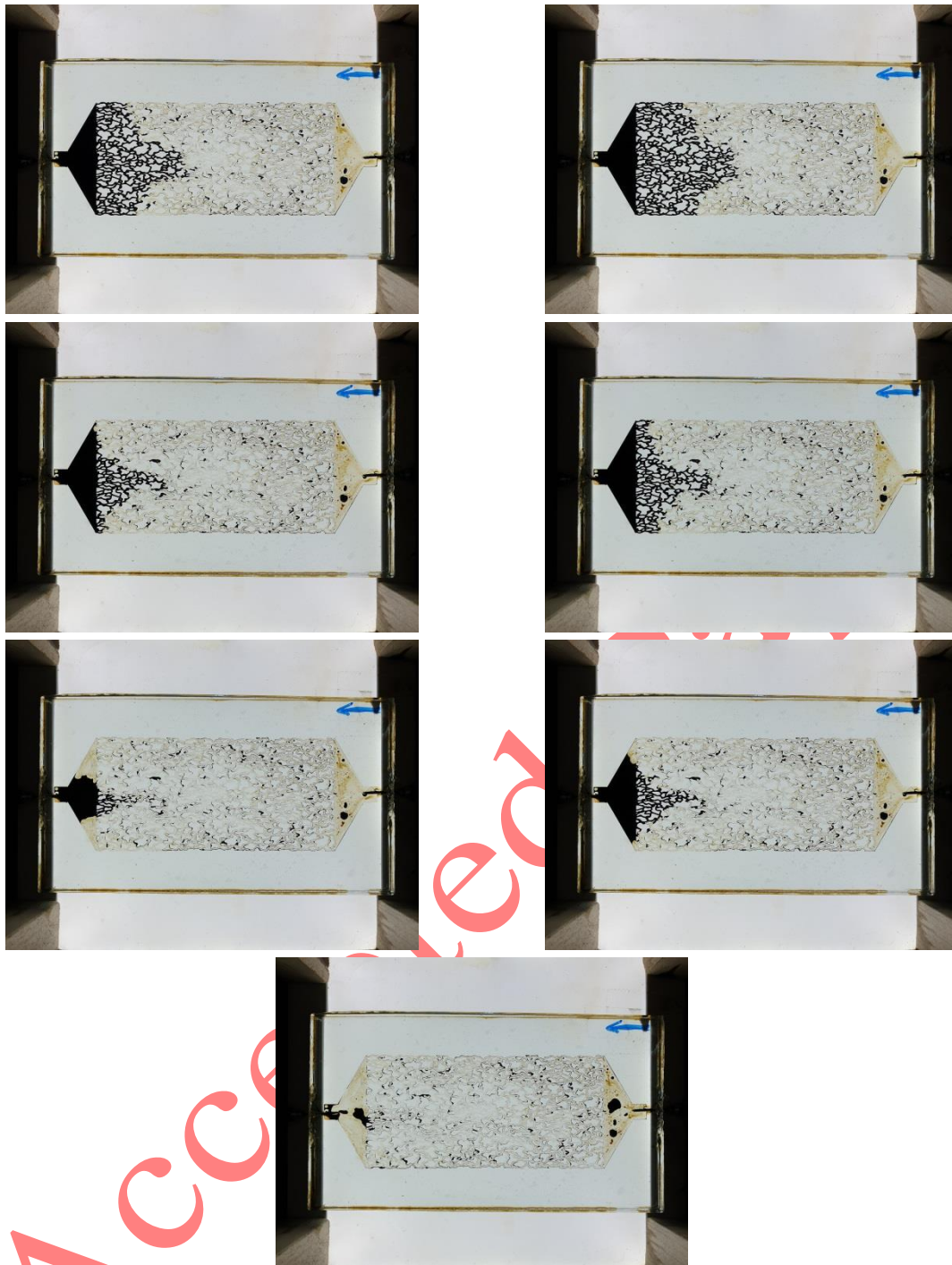
وقتی فیلترت به درون مخزن تزریق می‌شود، پلایه آبی آن سعی می‌کند به فضای خالی میکرومدل نفوذ کند و نفت را از مکان‌های فراهم‌شده برای نفت جدا کند. این نفوذ آب میزان نفت موجود در فضای خالی را کاهش می‌دهد. حال حضور گروه



عاملی هیدروکسیل در آب سبب شده است تا این گروه عاملی بتوانند به نفت چسبیده در سنگها بچسبند و نفت را از مکانهای مختلف مخزن جدا کنند. این می تواند به افزایش میزان نفتی که به طور مستقیم استخراج می شود، منجر شود. همچنین آب و گروه های عاملی قطبی به گونه ای که خواص سطحی نفت را تغییر یافته و در نتیجه، به افزایش یا کاهش تماس نفت با سنگ کمک کنند. نکته ای که در نتایج سیلابزنی مشاهده شد.

مخزن های مختلف در پاسخ به تزریق فیلترات به طور مختلفی واکنش نشان می دهند. برخی مخازن از این فرآیندها بهره برداری موثرتری خواهند کرد در حالی که در مخازن دیگر ممکن است به افزایش بهره وری 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 فیلم های نازک موجود در دیواره نیز از سطح جدا شده و جای خود را به قطرات آب می دهند.

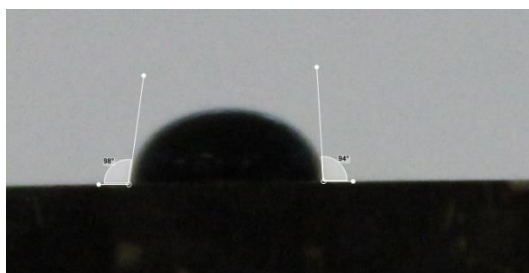




شکل ۱۹: نمونه میکرومدل پوشش دهی شده با نمونه سنگ قبل و بعد از تزریق فیلترات گل

### بهبود فرمولاسیون گل حفاری

بعد از تغییر فرمولاسیون گل حفاری و جایگزینی مونو اتانول آمین در این فرمولاسیون، پروسه 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 ۲۰ مشاهده می‌شود. میانگین زاویه تماس در این حالت ۹۶ درجه گزارش شد که نسبت به نمونه فیلترات گل حفاری ساخته شده بر پایه کاستیک سودا ۲۰ درجه 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 پایین تر و به تبع قطبیت کمتر تشکیل شده است. به همین دلیل قدرت کمتری در جداسازی برش های آلی از سطح سنگ دارا بوده و در نتیجه توانایی آن در آبدوست کردن سطح سنگ کمتر است.



شکل ۲۰: زاویه تماس مغزه در مجاورت فیلترات گل حفاری بهبود یافته

پتانسیل زتای سطح سنگ به عنوان 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 ۱۰- تغییر می‌کند. با این حال بعد از نفوذ فیلترات حاوی کاستیک سودا (گل حفاری اصلی)، میزان پتانسیل زتای سطح ۲۲- می‌باشد. با این حال بهبود فرمولاسیون گل حفاری با افزایش های حاوی گروه عاملی آمین سبب بهبود خواص الکتروستاتیکی سطح سنگ می‌شود. پتانسیل زتای نمونه پودر سنگ در مجاورت فیلترات گل حفاری اصلاح شده برابر ۱۷- اندازه گیری 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. به علاوه این کاهش سبب بهبود خواص جریانی سیال در مجاورت سنگ و به تبع افزایش ریکاوری خواهد شد. نمونه مغزه پس از سیلابزنی با نمونه فیلترات گل حفاری بهبود یافته در شکل ۲۱ مشاهده می‌شود.

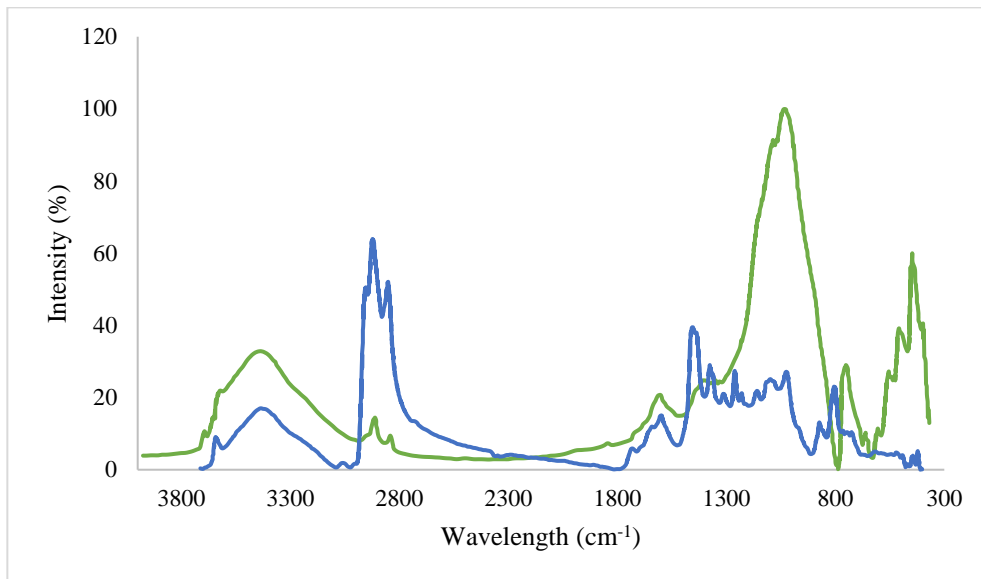


شکل ۲۱: نمونه مغزه پس از سیلابزنی با فیلترات گل حفاری بهبود یافته

طیف FTIR نمونه مغزه اشباع از نفت خام قبل و بعد از سیلابزنی با نمونه فیلترات گل حفاری بهبود یافته در شکل ۲۲ مشاهده می‌شود. نمودار بروز تغییرات شدت پیک در فرکانس ۳۴۰۰ 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 ۳۴۰۰ قطبی ترین پیک حاضر در طیف و متناظر با N-H or O-H stretching می‌باشد. در نمونه 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 و هم به دلیل برهم کنش هیدروژنی به سمت فرکانس های کمتر کشیده شده 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 ۳۴۵۰ افزایش یابد. نکته ای که احتمال تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین سنگ و فیلترات را کاهش داده و سبب نفت دوست ماندن سطح سنگ می‌شود.

نکته دوم در این نمودار شدت بالای پیک های متناظر با گروه های عاملی آلی نظیر متیل و متیلن در جازه فرکانس ۲۷۰۰ تا ۳۰۰۰ می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت گروه عاملی آمین به دلیل قدرت کمتر، در جدایش گروه های آلی جذب شده به سطح سنگ ناکام بوده است. به همین دلیل پدیده جایگشت گروه های عاملی آلی (نظیر ترکیبات آسفالتین و رزین) با گروه عاملی آمین همانند گروه هیدروکسیل قابل انجام نیست. به همین دلیل گروه های عاملی آلی همچنان نمود بالایی در طیف FTIR

دارند. همین قضیه سبب تغییر کمتر ترشوندگی سطح سنگ در حضور گروه آمین و نفت دوست باقی ماندن سطح سنگ شده است.



شکل ۲۲: طیف FTIR نمونه سنگ اشباع از نفت خام قبل و بعد از تزریق فیلترت بهبود یافته با آمین

## نتیجه گیری

نمونه مغزه واقعی جهت انجام تست سیلابزنی از یکی از میادین جنوب غربی ایران تهیه شد. میزان تخلخل نمونه مغزه بالاتر از ۲۵٪ گزارش شد که نشان می‌دهد مغزه به هیچ عنوان tight نبوده و از فضای خالی قابل قبول برخوردار است. برای این سنگ کربناته، که شامل ترکیباتی مانند کلسیت (Calcite)، دولومیت (Dolomite) و آراگونیت (Aragonite) می‌شود، پیک‌های مشخصی در طیف XRD مشاهده می‌شوند.

تصاویر FeSEM نمونه مغزه تمیز در دو بزرگنمایی ۲۰ و ۱۰ میکرون نشان از بافت منظم دانه سنگ دارد. پراکندگی عناصر در سطح نشان می‌دهد کانی اصلی تشکیل دهنده نمونه مغزه کانی کلسیت بوده و  $\text{CaCO}_3$  ترکیب غالب در نمونه مغزه می‌باشد. پتانسیل زتای نمونه مغزه تمیز نیز اندازه گیری 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 زیابایی (Acidic) 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 فیلترت سیال حفاری به عنوان سیال غیر امتزاج پذیر با نفت خام سبب جاروب شدن بخشی از نفت خام از درون حفرات مغزه می‌شود. اما تراوایی مغزه به عنوان یکی از پارامترهای موثر در تعیین خواص جریان‌یابی بیش از ۵۰ درصد کاهش یافته است.

در طیف FTIR نمونه مغزه شسته شده با فیلترت گل حفاری، پیک‌های متناظر با نمونه کانی کلسیت (کانی سنگی) با شدت بالایی ظاهر شده‌اند. بنابراین ترکیبات آلی که در اثر اشباع نفت خام جذب سطح سنگ شده بود، در اثر فرآیند شست و شو از سطح جدا شده‌اند. تنها در فرکانس حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  پیک متناظر با O-H Stretching ظاهر شده است. حضور این پیک متناظر با افزایش‌هایی از گل حفاری است که دارای گروه عاملی هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود هستند.

گلایکول و کاستیک سودا منشا 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 شست و شو به طور کامل رخ نداده است.



زاویه تماس نمونه مغزه تمیز برابر ۸۴ درجه 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 ۱۲۲ درجه 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. به نحوی که زاویه تماس از ۱۲۲ در حالت واقعی مخزن (نفت دوست) به ۷۶ درجه (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 ۲۰ درجه افزایش یافت.

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 این حال تغییر در فرمولاسیون گل حفاری، میزان پتانسیل زتای سطح سنگ را مجدد به عددی در حدود ۱۷- رسانده که بسیار نزدیک به پتانسیل زتای نمونه مغزه تمیز می‌باشد.

## مراجع

1. Wall, E., et al., Retorting oil shale by microwave power. 1979, ACS Publications. b) Galindo, Kay A., Weibin Zha, Hui Zhou, and Jay P. Deville. "High temperature, high performance water-based drilling fluid for extreme high temperature wells." In SPE international symposium on oilfield chemistry. OnePetro, 2015. c) Dye, W., Daugereau, K., Hansen, N., Otto, M., Shoults, L., Leaper, R., ... & Xiang, T. (2005, February). New water-based mud balances high-performance drilling and environmental compliance. In SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition (pp. SPE-92367). D) Simpson, Jay P. "A new approach to oil-base muds for lower-cost drilling." *Journal of Petroleum Technology* 31.05 (1979): 643-650.
2. Chia-lun, J.H., Online measurements of the fast changing dielectric constant in oil shale due to high-power microwave heating. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1979. 27(1): p. 38-43. b) Esfahani, M. R., et al. "Determination of wettability of Iranian carbonate reservoir rocks in restored-state." (2007): 1-9. c) Affede, L., Giubertoni, M., Ciuca, A., Bertoldi, L., Vieira, L.P. and Carpineta, G., 2023, October. Drilling Offshore Wells with High-Performance Water-Based Mud (HPWBM) in Extreme High-Pressure/High-Temperature (HP/HT) Conditions. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition? (p. D031S035R005). SPE.
3. Judzis Jr, A., et al., Absorption of microwave energy by oil shale; effects of shale richness, packing factor, and frequency. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1980. 19(3): p. 465-469. b) Affede, L., Giubertoni, M., Ciuca, A., Bertoldi, L., Vieira, L.P., Carpineta, G., Minelli, M., Moroni, L.P. and Fatkullin, K., 2023, October. Extreme Efficiency from High Performance Water-Based Mud Under HPHT

- Conditions. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D031S081R005). SPE.
4. Butts, J., J. Lewis, and F. Steward, Microwave heating of New Brunswick oil shale. *Journal of Microwave Power*, 1983. 18(1): p. 37-43. b) Ahmed, A., Basfar, S., Elkatatny, S. and Gajbhiye, R., 2020. Enhancing hematite-based invert emulsion mud stability at high-pressure high-temperature wells. *ACS omega*, 5(50), pp.32689-32696.
  5. Wall, E.T., Method and apparatus for recovering carbon products from oil shale. 1983, Google Patents.
  6. Ahmad, M., M. Abdelazeez, and A. Zihlif, Microwave measurements on oilshale rocks. *Journal of materials science*, 1990. 25(12): p. 5019-5024.
  7. Chanaa, M.B., M. Lallemand, and A. Mokhlisse, Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field. *Fuel*, 1994. 73(10): p. 1643-1649.
  8. Bradhurst, D.H. and H.K. Worner, Evaluation of oil produced from the microwave retorting of Australian shales. *Fuel*, 1996. 75(3): p. 285-288. b) P. Zhang, M. T. Tweheyo and T. Austad, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 301(2007) 199.
  9. Mokhlisse, A. and M.B. Chanâa, Effect of water vapor on the pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. 48(2): p. 65-76. b) Yalman, E., Federer-Kovacs, G., Depci, T., Al Khalaf, H., Aylıkci, V. and Aydın, M.G., 2022. Development of novel inhibitive water-based drilling muds for oil and gas field applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 210, p.109907.
  10. Harfi, K.E., et al., Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. *Fuel*, 2000. 79(7): p. 733-742.
  11. Honeycutt, T., et al., Process for the microwave treatment of oil sands and shale oils. 2004, Google Patents. b) Hadi, F., Noori, A., Hussein, H. and Khudhair, A., 2022. Development of new models to determine the rheological parameters of water-based drilling fluid using artificial neural networks. *The Iraqi Geological Journal*, pp.66-79.
  12. Qing, W., et al., PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF HUADIAN OIL SHALES. *Oil Shale*, 2007. 24(2).
  13. Hascakir, B. and S. Akin, Recovery of Turkish oil shales by electromagnetic heating and determination of the dielectric properties of oil shales by an analytical method. *Energy & Fuels*, 2010. 24(1): p. 503-509.
  14. Han, X., X. Jiang, and Z. Cui, Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a new comprehensive utilization technology of oil shale. *Applied Energy*, 2009. 86(11): p. 2381-2385.
  15. Kearl, P.M. and D.L. Ensley, Microwave process for intrinsic permeability enhancement and hydrocarbon extraction from subsurface deposits. 2010, Google Patents.



16. Pringle, F.G., C. Everleigh, and J. Forthe, Microwave processing of oil shale and coal. 2010, Google Patents.
17. Qing, W., et al., The influence of microwave drying on physicochemical properties of Liushuhe oil shale. *Oil Shale*, 2011. 28(1): p. 29.
18. Song, Y., et al., Microwave Pyrolysis for Yaojie Oil Shale. 2011.
19. Na, J.G., et al., Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties. *Fuel*, 2012. 95: p. 131-135.
20. Bientinesi, M., et al., A radiofrequency/microwave heating method for thermal heavy oil recovery based on a novel tight-shell conceptual design. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013. 107: p. 18-30.

#### Water-based drilling mud formulation enhancement from hydroxy to amine functional groups to reduce formation damage caused by mud filtrate in carbonate reservoirs

Damage in the vicinity of the wellbore has become one of the significant obstacles in the path of oil well production. Formation damage has various roots, and efforts to mitigate it largely depend on a precise understanding of its origin. In this study, considering the importance of this issue, a framework based on laboratory experiments at the molecular-structural scale was developed. For this purpose, processed reservoir rock samples from the southern regions of Iran were prepared. Using real crude oil samples, the reservoir environment and oil-rock contact were simulated in the laboratory environment using a core flooding apparatus. Then, the drilling fluid sample was prepared based on a specific formulation, and its filtrate was separated using a filter press apparatus under optimal conditions. The conducted investigation on clean core, oil-contaminated core, and core impregnated with filtrate showed that the drilling fluid filtrate in the present formulation caused a change in the rock surface wettability from oil-wet to water-wet. This significant alteration notably reduces the capillary forces acting on the hydrocarbon fluid and reduces the relative permeability of the oil phase, leading to a decrease in oil production from the reservoirs.

In this regard, by conducting detailed studies and identifying the influential factor group in wettability alteration, the presence of a new additive was identified, and a new drilling fluid formulation based on this new additive was designed and manufactured. Further studies on this drilling fluid sample showed that the wettability alteration due to the injection of the drilling fluid filtrate significantly improved, leading to a substantial reduction in the reservoir.

**Keywords:** Relative Permeability; Wettability; Hydroxyl; Amine Functional Group; Spectroscopy; Fluid Injection; Porous Media