

# مطالعه آزمایشگاهی اثر نانورس بر روی ترشوندگی سنگ مخزن

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۸

صفحه، ۴۷-۳۹ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۲۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۲/۲۷

مصطفی محمدی<sup>۱</sup>، معصومه کوهی<sup>۲\*</sup>، امیر صرافی<sup>۱</sup> و مهین شفیعی<sup>۲</sup>

۱- انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

## چکیده

ترشوندگی یک پارامتر کلیدی است که ویژگی‌های پتروفیزیکی سنگ‌های مخزن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اغلب اوقات، نفوذ تراویده گل حین حفاری زون نفتی، باعث تغییر عمده‌ای در ترشوندگی شده و اثرات فراوانی بر جابه‌جایی نفت توسط آب از خود برجای می‌گذارد که نهایتاً تولید و روش‌های بازیابی نفت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه اثر سه نمونه بنتونیت متداول مورد استفاده در چاه نفت، بنتونیت خالص‌سازی شده و نانورس بر روی ترشوندگی ماسه سنگ و سنگ کربناته با استفاده از روش زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفته است. اصلاح خواص سطحی ورقه‌های مونت موریلونیت با استفاده از اصلاح‌گر دوشاخه آب‌گریز، ترشوندگی ذرات را از حالت آب دوست به سمت نفت دوست تغییر داد که این تغییر خواص سطحی، منجر به پخش‌شوندگی مناسب نانورس (آلی) درون فاز نفتی (آب‌گریز) گردید. پس از اندازه‌گیری زاویه تماس ناشی از قرار گرفتن سوسپانسیون تهیه شده از هر کدام از سه نمونه، مشاهده شد که نمونه‌های بنتونیت معمولی و خالص شده منجر به تغییر ترشوندگی نمونه‌های ماسه سنگی و آهکی به آب

دوست شدند، در حالی که نانورس به دلیل آب‌گریز شدن، منجر به تغییر زاویه تماس به سمت نفت دوستی شد. بر اساس مشاهدات صورت گرفته، استفاده از نانورس به عنوان افزاینده گل حفاری پایه نفتی، به دلیل سازگاری ترشوندگی با منطقه نفتی و نیز خاصیت پخش‌شوندگی مطلوب در سیال حفاری نفتی، پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانورس، ترشوندگی، زاویه تماس، آب‌دوست و نفت‌دوست

## مقدمه

ترشوندگی سنگ مخزن چگونگی جریان یافتن و تجمع سیالات درون مخزن را کنترل می‌نماید [۱ و ۲] و به‌عنوان یکی از پارامترهای اساسی در جریان چند فاز شناخته می‌شود. همچنین دسته‌ای از پارامترهای مخزنی از قبیل فشار موینگی، تراوایی نسبی و بازده سیلاب‌زنی آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳ و ۴]. بنابراین شناخت ترشوندگی سنگ مخزن به منظور بازیابی حداکثر مقدار نفت اهمیت زیادی دارد. مغزه‌هایی که برای تعیین خواص مخزن نفتی استفاده می‌شوند، دارای خاصیت ترشوندگی می‌باشند.

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

Masoume.kouhi@gmail.com

چند نوع سورفاکتنت را بر روی تغییر ترشوندگی سنگ بریا بررسی نمودند و دریافتند که سورفاکتنت پلیمری غیریونی در تغییر ترشوندگی ماسه سنگ بریا بسیار موثر است [۱۷]. در سال ۲۰۱۱ اشنایدر و همکاران، روش جدیدی برای تعیین ترشوندگی مستقل از حالت سطحی نمونه ارائه نمودند. آن‌ها نشان دادند که تکنیک تصویربرداری فلورسانس و نورسفید وضوح عالی و قابل اعتمادی نشان می‌دهد. بر اساس این تکنیک تصویربرداری، آن‌ها به طور موفقیت‌آمیزی ترشوندگی درونی نمونه را مستقل از حالت سطحی بیان نمودند [۱۸].

در قرن ۲۱ نانوتکنولوژی به‌عنوان یکی از تکنیک‌های مهم به شمار می‌رود. انقلاب صنعتی قبلی به ما آموخته است که تغییر سریع تکنولوژی بر روی جامعه به شیوه‌های مختلف تأثیر می‌گذارد [۱۹]. فناوری نانو این ظرفیت و پتانسیل را دارد که تغییرات متحول‌کننده‌ای را در حوزه‌های مختلف نفت و گاز نظیر اکتشاف، حفاری، ازدیاد برداشت و پالایش و پخش به وجود آورد و از آنجایی که قدرت و پایداری مواد در صنایع نفت و گاز اهمیت فراوانی دارد، ساخت مواد با دقت بسیار زیاد در مقیاس نانو نه تنها زمین‌شناسان و مهندسان را قادر می‌سازد ابزارهایی که از آن‌ها استفاده می‌شود را کوچک‌تر سازند، بلکه در تولید و ساخت مواد با کیفیت ایشان را یاری می‌رساند. گل حفاری باید خواصی همچون چگالی و ویسکوزیته مناسب جهت حمل‌کننده‌های حفاری به بالا و همچنین قابلیت انتقال توان هیدرولیکی پمپ‌ها را داشته باشد تا بتواند وظایف ذکر شده را به انجام رساند. برای دستیابی به خواص مطلوب مانند چگالی مناسب، عدم خوردگی یا خوردگی کم، خاصیت روان‌کاری، جلوگیری از هرزروی، تراکم‌پذیری مناسب، سمی نبودن و بالاخص خاصیت تیکسوتروپیک (ژلاتینی) از نانوافزودنی‌ها استفاده می‌شود تا در صورت قطع عملیات حفاری، گل به حالت ژلاتینی درآمده و مانع از ته‌نشینی کنده‌های حفاری و نهایتاً گیر افتادن ابزار حفاری گردد. همچنین گل ژلاتینی باید به گونه‌ای باشد که با کمترین تنش در حالت ژلاتینی به صورت روان درآید و مجدداً خاصیت تیکسوتروپیک گل بازیابی شود. در این بخش نیز استفاده از نانومواد اثرات بسیار زیادی روی بهبود

سیالات حفاری (گل‌ها) قادرند ترشوندگی مغزه‌ای را که حین عملیات حفاری گرفته می‌شود، تغییر دهند و در نتیجه منجر به آسیب مخزن گردند. سورفاکتنت‌ها از اجزای اولیه تغییر دهنده ترشوندگی گل‌های حفاری هستند.

تاکنون در زمینه تغییر ترشوندگی تحت اثر گل حفاری بررسی‌های مختلفی صورت پذیرفته است، برای نمونه بابک و همکاران [۵] و آموت [۶] مشاهده کردند که گل‌های نفت پایه مغزه‌ها را نفت دوست‌تر می‌سازند. از این پس بیشتر مطالعات بر روی اثرات ترشوندگی گل‌ها، تراویده آنها یا اجزای گل‌های نفت پایه متمرکز گردید [۷-۱۲].

منزس و همکاران (۱۹۸۹)، اثرات ترکیبات تجاری سورفاکتنت‌ها را بر روی ترشوندگی سطوح کوارتزی تخمین زدند [۱۳].

یان و همکاران (۱۹۹۳)، اثرات ترشوندگی را در مغزه‌های ماسه سنگی بر روی سطوح کوارتزی ارزیابی کردند [۱۰]. در عین حال اسکالی (۲۰۰۳)، میکا را به‌عنوان یک سطح مدل استفاده نمود [۱۴]. تمامی این محققین پی بردند که سورفاکتنت استفاده شده در گل‌های نفت پایه، منجر به تغییر آب دوستی سطوح سیلیکا به سمت حدواسط و یا حتی نفت دوستی می‌شود.

در سال ۱۹۹۷ عبدالعلیم و همکاران، اثر تراویده گل پلی‌آکریلامید را بر روی ترشوندگی سنگ‌های مخزن عربستان سعودی بررسی کردند. این دو محقق نمونه‌های آهکی و ماسه‌سنگی آب‌دوست را مورد استفاده قرار دادند. آلودگی توسط گل پلی‌آکریلامید، ترشوندگی سنگ مخزن را به سمت شدیداً آب‌دوست افزایش داد و زاویه تماس به دلیل آلودگی گل پلی‌آکریلامید کاهش یافت [۱۵].

در سال ۲۰۰۶ اسکالی و همکاران، اثرات سورفاکتنت‌ها را بر روی ترشوندگی مغزه در سیالات حفاری نفت‌پایه بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که حتی غلظت‌های بسیار پایین سورفاکتنت‌ها، خیلی پایین‌تر از مقادیری که در سیالات حفاری استفاده می‌شود، می‌تواند بر ویژگی‌های ترشوندگی سطوح میکا و مغزه‌های ماسه‌سنگی بریا اثر بگذارد [۱۶].

در سال ۲۰۱۰، استنلی و فیروزآبادی، تأثیر رفتار رس و

نشان دهد، ترشوندگی حد واسط نامیده می‌شود. فشار مورد نیاز برای نفوذ سیال به منفذ، مستقیماً به ترشوندگی سیال برای این منفذ و نیز شعاع منفذی وابسته است.

جابه‌جایی دو سیال امتزاج‌ناپذیر در محیط متخلخل با مقیاس واقعی منفذی، توسط مطالعات آزمایشگاهی حاصل از در نظر گرفتن منافذ و گلوگاه‌های مجزا در مدل‌های شبکه‌ای دو و سه‌بعدی مورد توجه قرار گرفته است. جابه‌جایی به دو شکل اساسی آشام و تخلیه رخ می‌دهد. در حین فرآیند تخلیه، فاز غیرترشونده به درون محیط متخلخل برای جابه‌جایی سیال ترشونده به جلو فشار داده می‌شود. فرآیند آشام عکس این حالت می‌باشد، که در آن، سیال ترشونده جذب محیط متخلخل شده و فاز غیر ترشونده را جابه‌جا می‌کند [۱۸].

روشی که به‌طور رایج برای اندازه‌گیری مستقیم زاویه تماس و ارزیابی ترشوندگی استفاده می‌شود، قرار دادن یک قطره مایع بر روی یک سطح صاف جامد می‌باشد که روش عکس‌برداری نامیده می‌شود. اندازه‌گیری زاویه تماس یک روش قدیمی است که به‌طور وسیع در مهندسی نفت برای به‌دست‌آوردن ترشوندگی در سیستم سه فاز (گاز/مایع/جامد و یا مایع/مایع/جامد) استفاده می‌شود. روش تصویربرداری به‌طور ساده در آزمایشگاه انجام می‌گیرد و درک درستی از مکانیسم ترشوندگی در سیستم سنگ نفت‌دوست ارائه می‌دهد. اندازه‌گیری زوایای تماس بر اساس معادله یانگ به‌صورت زیر می‌باشد [۲۲]:

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / r \quad (1)$$

در رابطه بالا  $\sigma$  کشش سطحی بین دو سیال (dyne/cm)،  $P_c$  فشار مویینگی (dynes/cm<sup>2</sup>)،  $r$  شعاع لوله مویینه (cm) و  $\theta$  زاویه تماس می‌باشد.

زمانی که یک قطره مایع بر روی سطح جامد قرار داده می‌شود، در اغلب موارد زاویه تماسی محدود مشاهده خواهد شد. با این وجود، ممکن است پخش کامل رخ دهد که در این حالت دیگر معادله یانگ قابل استفاده نخواهد بود. اندازه‌گیری زاویه تماس در حالت تئوری ساده است،

این خواص دارد [۲۰]. در سیالات حفاری، مونت‌موریلونیت  $E_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$  که E می‌تواند یکی از کاتیون‌های  $Na^+$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $H^+$  و ... باشد) برای اهداف خاصی به آب شیرین افزوده می‌شود، از جمله: افزایش خواص تمیزسازی چاه، کاهش نفوذ به درون سازند تراوا یا فیلتراسیون، تشکیل کیک فیلتر با نفوذپذیری پایین، افزایش پایداری چاه در سازندهایی که به طور ضعیف سیمان‌کاری شده‌اند و جلوگیری از اتلاف گردش گل.

نفوذ گل حفاری به درون منافذ سازند موجب تغییر ترشوندگی آن می‌گردد. از آنجایی‌که تغییر ترشوندگی سنگ مخزن لزوماً برگشت‌پذیر نمی‌باشد و مستقیماً بر روی بازیابی هیدروکربون اثرگذار است، جلوگیری از تشکیل آسیب سازند بهتر از رفع آسیب دیدگی است [۲۱]. لذا ضروری است که روش‌های تحلیلی و آزمایشگاهی برای شناخت و پیشگیری و یا کنترل آسیب سازند در سازندهای حاوی نفت و گاز ارائه گردد. از این رو در این مطالعه، تغییر ترشوندگی با استفاده از روش عکس‌برداری و اندازه‌گیری زاویه تماس برای نمونه‌های بنتونیت مورد استفاده در حفاری چاه نفت، بنتونیت خالص سازی شده و نانورس تولید شده از معدن خیرآباد کرمان مورد مقایسه قرار گرفته است و هدف از آن بررسی عملکرد نانورس در کاهش میزان آسیب سازند، از طریق تغییر ترشوندگی سنگ مخزن می‌باشد. در ادامه روش اندازه‌گیری زاویه تماس با استفاده از عکس‌برداری به طور مختصر شرح داده خواهد شد.

#### زاویه تماس / روش عکس‌برداری

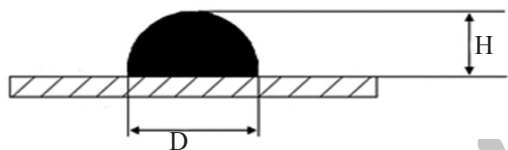
ترشوندگی تمایل یک سیال را برای پخش شدن بر روی سطح سنگ در حضور یک سیال دیگر نشان می‌دهد. در صورتی که آب سطح جامد را نسبت به نفت تر کند، زاویه تماس کمتر از ۶۰ درجه خواهد شد و جامد آب‌دوست نامیده می‌شود. در این حالت آب بر روی سطح سنگ پخش می‌گردد. به‌طور قراردادی اگر سنگ آب دوست نباشد، زاویه تماس بیشتر از ۱۲۰ درجه خواهد شد و جامد، نفت دوست نامیده می‌شود. در این حالت آب به‌صورت یک قطره کروی باقی مانده و سطح تماس آن با سنگ حداقل خواهد شد. اگر سیستم زاویه‌ای بین این دو محدوده را

محاسبه زاویه تماس در سیستم استفاده می‌شود.

روش اندازه‌گیری دارای مراحل زیر است:

- ۱- پرکردن سلول توسط فاز نفت و سپس قرار دادن یک مکعب کوارتزی یا کربناته درون سلول
- ۲- تزریق با دقت چند قطره آب بر روی سطوح مکعبی توسط یک سرنگ مخصوص
- ۳- تنظیم سیستم تصویربرداری تا اینکه بر روی قطره متمرکز گردد (چارچوب واضحی از تصویر بر روی مانیتور ظاهر شود).
- ۴- گرفتن عکس از تصویر و اندازه‌گیری ابعاد تصویر قطره.

با تعیین ابعاد قطره، مطابق شکل ۱، زاویه تماس با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌شود. حال می‌توان سیستم ترشوندگی سیالات مختلف را با یکدیگر مقایسه کرده و تغییر رفتار را بررسی نمود [۲۳]:



شکل ۱- ابعاد قطره مورد نظر جهت تعیین زاویه تماس در روش عکس‌برداری [۲۳]

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left( \frac{2H}{D} \right) \quad (2)$$

در این رابطه، H و D به ترتیب بعد قائم و افقی قطره (mm) و  $\theta$  نیز زاویه تماس بر حسب درجه می‌باشند.

### مواد و روش‌ها

#### جمع‌آوری و آماده‌سازی نمونه

چهار نمونه بنتونیتی از معدن بنتونیت خیرآباد (۶۰ کیلومتری شمال شهر کرمان)، جهت تهیه نانورس با خواص مناسب، طبق استاندارد ASTM D-75 جمع‌آوری شد. نمونه‌های بنتونیتی موجود در این معدن به رنگ‌های زرد، قهوه‌ای، سبز و کرمی دیده می‌شوند. در این معدن، بنتونیت‌های سدیمی و کلسیمی به صورت رگه‌ای در مجاورت هم به چشم می‌خورند. به منظور نمونه‌برداری صحیح، نمونه‌ها از نقاط مختلف معدن برداشت شده و برای انجام بررسی‌های بعدی به آزمایشگاه منتقل گردیدند. نمونه‌های بنتونیتی برداشت شده از نقاط مختلف معدن، به صورت جداگانه

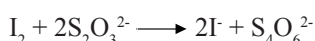
اما در عمل موضوع بسیار پیچیده‌ای است و تفسیر به‌سادگی امکان‌پذیر نمی‌باشد. اندازه‌گیری تا حد بسیار زیادی نیازمند شیوه‌های تمیزسازی و آماده‌سازی سیالات و سطح جامد است. زاویه تماس بین نفت، آب و سطح جامد به موارد زیر وابسته است:

- ترکیب نفت خام
- خواص سطحی الکتریکی (pH و محتوی نمک آب)
- سطح جامد
- زبری و هتروژنیته سطح جامد
- اثرات دینامیکی
- فشار و دما

در عمل، اندازه‌گیری زاویه تماس در یک ماده متخلخل، به دلیل اشکال منفذی مختلف و کانی‌شناسی پیچیده، سخت‌تر است و لازم است سطح جامد به‌طور کامل صیقل داده شود. اندازه‌گیری‌ها بر روی سطوح کانی اغلب بر روی سطح کلیواژ طبیعی انجام می‌شود. یک قطره مایع بر روی سطح جامد قرار داده شده و تصویر وسیع از قطره با عکس‌برداری به‌دست می‌آید. ابعاد تصویر قطره اندازه‌گیری شده و برای تعیین زاویه تماس استفاده می‌شود. آلودگی‌ها زاویه تماس را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بنابراین شیوه‌های تمیزسازی نقش مهمی دارند. اندازه‌گیری زاویه تماس بیشتر تحت شرایط محیط انجام می‌شود و این امر اغلب به دلیل وقت‌گیری، روش‌های تمیزسازی لازم برای اندازه‌گیری در فشار و دمای بالا و پیچیدگی و ابزار گران قیمت مورد نیاز، قابل توجه است. همچنین ممکن است اندازه‌گیری‌های زاویه تماس در شرایط مخزن انجام گیرد که در سیستم نفت/آب شور/سنگ مزایای زیادی دارد. همچنین در مواردی که دما، ترشوندگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌دهد، اندازه‌گیری در شرایط مخزن پیشنهاد می‌گردد.

به‌طور کلی، سازند ماسه‌سنگی و سازند کربناته به ترتیب توسط بلوک‌های کوچک کوارتز و کربنات نمایش داده می‌شوند. یک قطره کوچک آب (۲-۳ mm<sup>3</sup>)، بر روی سطح صاف سنگ که قبلاً درون یک سلول شفاف پر از نفت غوطه‌ور شده، قرار داده می‌شود. سپس، تصویر وسیع از قطره، توسط عکس‌برداری به‌دست می‌آید. ابعاد قطره برای

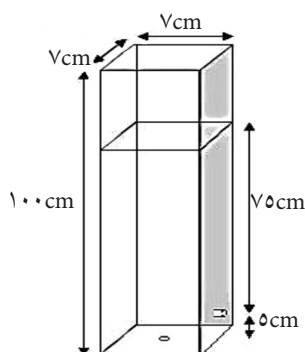
اضافه گردید و رنگ محلول، زرد مایل به قهوه‌ای شد. چند قطره چسب نشاسته (معرف) به محلول اضافه شد تا رنگ محلول سیاه شود. محلول حاصل توسط محلول تیوسولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) با غلظت  $1/2441 \text{ gr/lit}$ ، تیتراژ شد. از روی واکنش‌های زیر می‌توان غلظت مس درون محلول را به دست آورد.



از تفاضل غلظت ابتدایی و انتهایی محلول، غلظت مس جذب شده روی بنتونیت به دست می‌آید. از این طریق ظرفیت تعویض کاتیونی محاسبه می‌گردد.

### خالص‌سازی

بر اساس اندیس تورم و ظرفیت تبادل کاتیونی، مناسب‌ترین نمونه (نمونه با اندیس تورم و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر) از میان نمونه‌های خیرآباد جهت خالص‌سازی و نهایتاً تهیه نانورس انتخاب گردید. برای خالص‌سازی از روش ته‌نشینی استفاده شد. بدین منظور ابتدا  $100 \text{ gr}$  بنتونیت در  $5 \text{ lit}$  آب کاملاً پخش و به مدت یک ساعت مخلوط شد تا تمام ذرات بنتونیت به طور کامل، آب جذب کند. سپس سوسپانسیون به دست آمده در یک ظرف به ارتفاع  $100 \text{ cm}$  و حجم  $5 \text{ lit}$  ریخته شد. نمایی از ظرف مورد نظر در شکل ۲ نشان داده شده است. طبق قانون استوکس، ۵ روز طول می‌کشد تا مواد بزرگ‌تر از  $1 \mu$  در ارتفاع کمتر از  $5 \text{ cm}$  انتهایی ظرف ته‌نشین شوند. سپس موادی که در آب معلق مانده بودند، با استفاده از شیری که در ارتفاع  $5 \text{ cm}$  از کف ظرف تعبیه شده بود، تخلیه شدند.



شکل ۲- نمایی از ظرف مورد استفاده جهت انجام خالص‌سازی

تا اندازه ورودی آسیاب خرد شدند. سپس توسط یک آسیاب ضربه‌ای، تا جایی که  $80\%$  نمونه‌ها از الک  $200 \mu\text{m}$  عبور کند، به صورت پودر درآمدند. برای این کار از آسیاب Cross Beater Mill SK 100 ساخت شرکت Retsch استفاده شد. همچنین یک نمونه بنتونیتی که به طور متداول در حفاری چاه‌های نفتی جنوب کشور مورد استفاده قرار می‌گیرد، از شرکت نفت تهیه شد.

### اندیس تورم

اندیس تورم نمونه‌های بنتونیت خیرآباد و شرکت نفت، طبق استاندارد ASTM 5890 اندازه‌گیری گردید. برای این کار، مقدار  $2 \text{ gr}$  از هر کدام از نمونه‌ها را به آرامی، در  $100 \text{ ml}$  آب ریخته و زمان ریختن نمونه‌ها به گونه‌ای تنظیم شد تا در هر مرحله، بنتونیت به‌طور کامل فرصت ته‌نشینی داشته باشد (به‌منظور جذب آب). پس از مدت  $24$  ساعت، میزان تورم آن‌ها از طریق قرائت حجم آب موجود در استوانه مدرج، اندازه‌گیری گردید.

### تعیین ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC)

ظرفیت تعویض کاتیونی نمونه‌ها با استفاده از روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس اندازه‌گیری شد. مراحل جذب به‌صورت زیر است:

#### تهیه محلول کمپلکس اتیلن دی آمین مس $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]$

$50 \text{ ml}$  محلول یک مولار کلرید مس ( $\text{CuCl}_2$ )، به  $102 \text{ ml}$  محلول یک مولار اتیلن دی آمین  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]$  اضافه و تا رسیدن به غلظت یک صدم مولار محلول رقیق شد.

#### اختلاط محلول کمپلکس و بنتونیت

$0.3 \text{ gr}$  نمونه بنتونیت با  $25 \text{ ml}$  محلول  $0.1/0$  مولار کمپلکس مخلوط گشته و به مدت نیم ساعت هم زده شد. سپس سوسپانسیون حاصل به کمک کاغذ صافی، فیلتر شد و محلول به دست آمده، جهت تعیین غلظت مس آماده گردید.

#### تعیین غلظت مس در محلول صاف شده

ابتدا  $5 \text{ ml}$  محلول صاف شده با  $3 \text{ ml}$  اسید کلریدریک رقیق مخلوط و هم زده شد تا کمپلکس شکسته شده و یون مس آزاد شود. سپس  $2 \text{ ml}$  از محلول یدید پتاسیم (KI) با غلظت  $12/5 \text{ gr}$  در  $25 \text{ ml}$  آب مقطر به نمونه

## آلی کردن

تماس ناشی از قرار گرفتن هر کدام از قطرات را بر روی سطوح تعیین نمود.

اهمیت اندازه‌گیری کمی ترشوندگی از طریق زاویه تماس، به کمک یک ماده متخلخل در مهندسی نفت ثابت شده است. روش‌های مختلفی برای این اندازه‌گیری وجود دارد.

در ابتدا نمونه‌هایی از این دو کانی با ابعاد تقریبی  $2/5 \text{ cm} \times 2/5 \text{ cm} \times 0/5 \text{ cm}$  تهیه گردید. با توجه به تاثیر بالای زبری سطح کانی بر روی اندازه‌گیری زاویه تماس، نمونه‌ها در دو مرحله به وسیله پودرهای ۱۰۰ و ۴۰۰ مش سیلیکون کاربرد صیقل داده شد تا هرگونه ناهمواری سطح نمونه‌ها از بین برود. همچنین در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر به عنوان فاز اصلی گل‌های پایه آبی استفاده گردید.

نمونه‌های بتونیت معمولی و خالص شده به طور جداگانه، به مقدار ۱ gr در ۲۵ ml آب مقطر به مدت یک ساعت به خوبی مخلوط شدند تا توزیع آن‌ها درون آب به صورت یکنواخت درآید. همچنین حدود ۱ gr نانورس در ۲۵ ml سیال نفتی به مدت یک ساعت مخلوط گردید. ابتدا ترشوندگی سطوح سیلیسی و کربناته با قرار دادن قطره آب بر روی آن‌ها تعیین شد. سپس هر یک از سوسپانسیون‌ها به صورت جداگانه و با دقت بسیار بالا بر روی سطوح قرار داده شد و پس از عکس برداری از قطره تشکیل شده بر روی سطوح، با استفاده از رابطه ۲ زوایای تماس قطرات مختلف محاسبه گردید.

## بررسی pH

به منظور بررسی میزان اسیدیته، تغییرات pH سوسپانسیون تولید شده حین و پس از اتمام اختلاط اندازه‌گیری شد.

## آب‌گریزی

پس از تهیه نمونه مناسب مونت‌موریلونیت آلی شده، رفتار آب‌گریزی آن با نمونه بتونیت متداول گل حفاری، درون فاز نفتی مقایسه شد. برای این منظور حدود ۱ gr از هر کدام از نمونه‌ها درون ۲۵ ml سیال نفتی به مدت یک ساعت با استفاده از هم زن مغناطیسی مخلوط شده و پس از ۲۴ ساعت، رفتار پخش‌پذیری آن‌ها در نمونه ماکروسکوپی و همچنین زیر میکروسکوپ الکترونی بررسی گردید.

برای آب‌گریز کردن و فاصله دادن بین سطوح مونت‌موریلونیت، از دی‌متیل دی‌اکتا‌دسیل آمونیوم کلراید که یک اصلاح‌کننده سطحی دوشاخه‌ای با فرمول شیمیایی  $C_{38}H_{80}NCl$  می‌باشد، استفاده شد. این ماده ساخت شرکت Alfa Aesar با خلوص ۹۹٪ می‌باشد.

برای آلی کردن، مقدار ۱۰ gr مونت‌موریلونیت خالص‌سازی شده به ۵ lit آب مقطر، اضافه شده و به خوبی به هم زده شد، به طوری که مونت‌موریلونیت کاملاً آب را جذب کرده و در آب معلق باشد. سپس ماده آلی به نسبت مناسب، به آرامی به سوسپانسیون آماده شده اضافه گردیده و به مدت دو ساعت به هم زده شد. در مرحله بعد، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در محیط مناسبی قرار داده شد تا فاز آلی و غیرآلی به طور مناسب از یکدیگر جدا شوند. پس از جدا کردن فاز آلی، چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و نهایتاً به خوبی خشک شد تا اثری از رطوبت نداشته باشد.

## بررسی کریستالی (XRD)

به منظور شناخت و بررسی مینرالوژیکی و کریستالی نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. این کار توسط دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker در شرایط ۴۰ kV و ۳۰ mA با تیوب مسی و سرعت یک درجه در هر دقیقه انجام گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بین زاویه ۲ تا ۹۰ درجه برای نمونه‌های خام، ۲ تا ۷۰ درجه برای نمونه خالص‌سازی شده و ۲ تا ۱۰ درجه برای نمونه نانورسی انجام شد.

## بررسی اثر نمونه‌ها بر روی تغییر ترشوندگی

برای تعیین اثر نمونه‌های بتونیت معمولی (نمونه شرکت نفت)، بتونیت خالص‌سازی شده و نانورس بر روی ترشوندگی، از روش زاویه تماس/عکس برداری به کمک دستگاه Content Angle Measuring G2 استفاده شد. این دستگاه با استفاده از روش تصویربرداری، زاویه تماس یک قطره را با سطح مشخص می‌کند.

سطحی از جنس آهک و سطح دیگر از جنس سیلیس (شیشه)، به ترتیب به عنوان نماینده‌ای از مخازن کربناته و ماسه سنگی انتخاب گردید تا بتوان میزان تغییر زاویه

## بحث و تحلیل نتایج

### اندیس تورم

مینرالوژیکی نمونه‌های بنتونیت در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها اساساً از کانی‌های مونت‌موریلونیت، کریستوبالیت، فلدسپار و کوارتز تشکیل شده‌اند. کلسیت در هر دو نمونه مورد مطالعه وجود دارد.

با توجه به شکل ۳ در نمونه بنتونیت شرکت نفت، علاوه بر مونت‌موریلونیت مقداری آنورتیت و کریستوبالیت نیز وجود دارد. در این حالت اصلی‌ترین پیک مونت‌موریلونیت، پیک فاصله مبنایی ( $d_{001}$ )، در مقیاس 20 بین ۲ تا ۱۰ درجه دیده می‌شود. همچنین مطابق شکل ۴، در نمونه معدن خیرآباد علاوه بر مونت‌موریلونیت مقداری ایلیت، کریستوبالیت، هماتیت، کلسیت و کوارتز وجود دارد. اصلی‌ترین پیک مونت‌موریلونیت نیز، پیک فاصله مبنایی ( $d_{001}$ ) می‌باشد که در مقیاس ۲۵ بین ۲ تا ۱۰ درجه دیده می‌شود.

شکل ۵ تصویر حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه‌های خالص‌سازی شده و نانورسی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیک اساسی نانورس خالص در زاویه  $7/10$  درجه قرار دارد که براساس قانون براگ معادل  $d_{001} = 12/45^\circ A$  است. پس از اصلاح، این پیک به زاویه  $2/29$  درجه منتقل شده که معادل  $d_{001} = 38/50^\circ A$  است. این تغییر چشم‌گیر بر افزایش فاصله بین لایه‌های صفحات بر اثر نفوذ شاخه‌های اصلاح‌کننده دلالت دارد. وجود پیک دوم در زاویه  $4/54$  درجه که تقریباً دو برابر زاویه پیک اول است را می‌توان حاصل پراش صفحات ۲۰۰ دانست و نتیجه‌گیری نمود که  $d_{002} = 19/45^\circ A$  است. اما پیک سوم که در مقایسه با دو پیک قبلی کوتاه‌تر است، در زاویه  $7/05$  درجه بسیار نزدیک به پیک اساسی نانورس خالص مشاهده می‌شود. به وجود آمدن این پیک را می‌توان ناشی از اصلاح‌نشدن درصد کمی از نانورس خالص دانست.

### بررسی اثر نمونه‌ها بر روی تغییر ترشوندگی

نتایج تصویربرداری از قطرات تشکیل شده برای هر کدام از نمونه‌ها بر روی سطوح کربناته در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۷ نیز تصویر قطرات حاصل از سه نمونه مورد بررسی بر روی سطح سیلیس رسم شده است.

به دلیل استفاده از بنتونیت سدیمی در گل حفاری، برای تشخیص سدیمی بودن نمونه‌های برداشت شده از معدن، تست اندیس تورم انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌های I تا IV نمونه‌های برداشت شده از معدن و نمونه V نمونه تهیه شده از شرکت نفت می‌باشد. بنتونیت مورد استفاده در سیالات حفاری سدیمی است. معمولاً اندیس تورم بیش از ۲۴ به دلیل سدیمی بودن، جهت تهیه نانورس مناسب‌تر می‌باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش، نمونه‌های I و III، اندیس تورم بسیار پایینی دارند و کلسیمی می‌باشند. از بین نمونه‌های II و IV، نمونه IV به دلیل داشتن اندیس تورم بالاتر، برای خالص‌سازی مناسب‌تر بوده و به عنوان نمونه مطلوب جهت ادامه کار انتخاب شد. نمونه V نیز نمونه سدیمی است، که جهت انجام مقایسه به موازات انجام تست‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- اندیس تورم نمونه‌های مورد بررسی

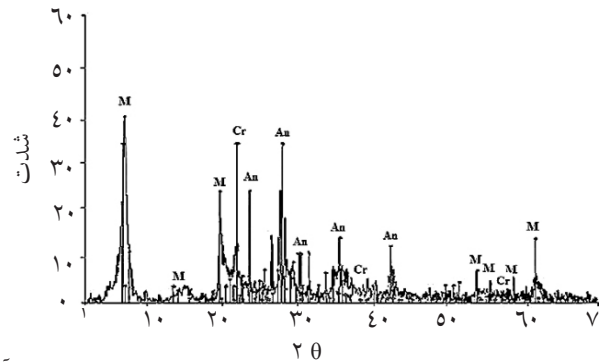
نمونه	اندیس تورم
I	۱۰
II	۲۰
III	۱۲
IV	۲۶
V	۱۹

### ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC)

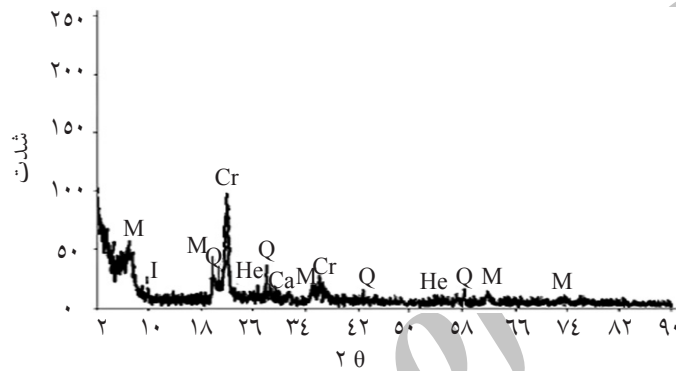
ظرفیت تبادل کاتیونی برای بنتونیت معمولی و بنتونیت خالص‌سازی شده بررسی شد که مقدار آن برای بنتونیت معمولی برابر  $78 \text{ meq}/100\text{ml}$  و برای نمونه خالص‌سازی شده  $103 \text{ meq}/100\text{ml}$  به‌دست آمد. اندیس تورم نمونه معمولی همان‌طور که در بخش قبل ذکر گردید ۱۹ بود. اندیس تورم نمونه خالص شده (در نتیجه خالص‌سازی نمونه IV) برابر ۳۷ به‌دست آمد. با توجه به بهبود چشم‌گیر ظرفیت تعویض کاتیونی و اندیس تورم، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرآیند جداسازی مونت‌موریلونیت به‌خوبی صورت گرفته و کانی‌های نامطلوب همراه آن جدا شده است.

### آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

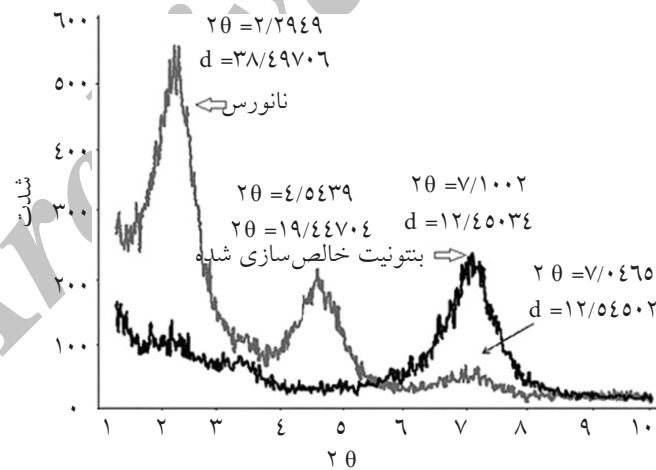
آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به‌منظور تعیین ساختار



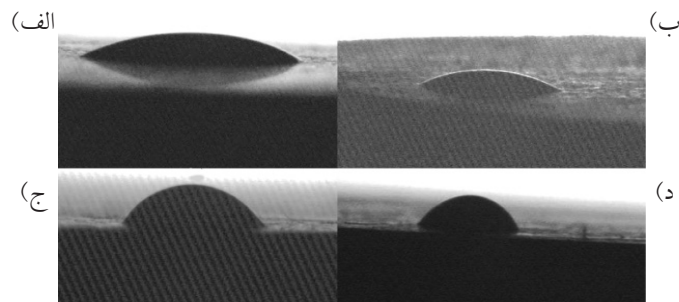
شکل ۳- شماتیک XRD رس مورد استفاده به عنوان افزودنی سیال حفاری در چاه نفت توجه: An= آنورتیت، Cr = کریستوبالیت، M= مونت موریلونیت



شکل ۴- شماتیک XRD رس معدن خیرآباد کرمان  
Q= کوارتز، Ca= کلسیت، Cr = کریستوبالیت، He= هماتیت M= مونت موریلونیت

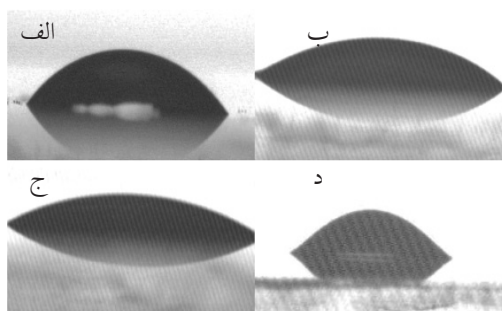


شکل ۵- شماتیک XRD نانورس تولیدشده از نانورس خیرآباد



شکل ۶- تصویر قرارگیری قطره آب (الف) نمونه بتونیت معمولی، (ب) نمونه بتونیت خالص شده، (ج) نانورس بر روی سطح کربناته و (د) قطره سوسپانسیون نانورس آلی شده بر روی سطح کربناته





شکل ۷- تصویر قرارگیری قطره آب (الف) نمونه بتونیت معمولی، (ب) نمونه بتونیت خالص شده، (ج) نانورس بر روی سطح شیشه و (د) قطره سوسپانسیون نانورس آلی شده بر روی سطح سیلیسی

ترشوندگی را بهتر نشان خواهد داد.

نمایی از قطره سوسپانسیون نانورسی آلی شده بر روی سطح کربناته در شکل (۶-د) نشان داده شده است. همان گونه در شکل مشاهده می شود، قطره آلی بر روی سطح کربناته، تمایل کمتری به پخش پذیری دارد و زاویه تماس افزایش یافته است.

هر کدام از اندازه گیری های زاویه تماس در صفحات قبل، بر روی سطح سیلیس (سیلیسی) نیز انجام گردید. شکل (۷-الف) قطره آب را بر روی سطح سیلیس نشان می دهد. نحوه پخش شدن قطره بر روی شیشه، نشان دهنده آب دوستی سطح می باشد.

قطره سوسپانسیون بتونیتی بر روی سطح سیلیسی در شکل (۷-ب) نشان داده شده است. پخش شدگی مناسب قطره بر روی سطح، حکایت از آب دوستی شدید شیشه دارد. مطابق آنچه برای حالت مشابه برای سطح کربناته شرح داده شد، ترکیب دو فاز آب دوست (بتونیت و آب) سوسپانسیون آب دوست تری را نسبت به فاز آب تشکیل می دهد و از این رو انتظار می رود که انتشار قطره حاصل بر روی یک سطح آب دوست، زاویه تماس کمتری نسبت به انتشار قطره آب بر روی همان سطح نشان دهد. مقایسه شکل های (۷-الف) و (۷-ب) برای دو مورد بحث شده، صحت این مطالب را تأیید می نماید.

برخلاف آنچه که در مورد انتشار قطره سوسپانسیون نانورسی بر روی سطح کربناته مشاهده شد، در مورد پخش شدن بر روی سطح سیلیسی چنین حالتی مشاهده شده و قطره تشکیل شده تمایل بالایی به انتشار بر روی سطح دارد.

در شکل (۶-الف) نحوه قرارگیری قطره آب بر روی سطح کربناته جهت تعیین میزان آب دوستی نشان داده شده است. به طور کیفی مشاهده می شود که قطره آب تمایل به پخش شدن بر روی سطح کربناته دارد و می توان این سطح را به عنوان یک سطح آب دوست در نظر گرفت.

پس از ترکیب نمودن مقداری بتونیت معمولی در آب با کمک سرنگ دستگاه، به آرامی و با دقت مناسب، قطره ای از سوسپانسیون تشکیل شده بر روی سطح کربناته قرار داده شد که نمایی از آن در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. مطابق شکل، قطره تا حد مناسبی بر روی سطح پخش شده است. پخش شدگی بیشتر نسبت به قطره آب در این نمونه را می توان به خاصیت آب دوستی بتونیت نسبت داد که تمایل قطره را برای پخش شدن بر روی سطح آب دوست نسبت به قطره آب خالص افزایش داده است.

قرارگیری سوسپانسیون نانورسی بر روی سطح کربناته، تمایل کمتر قطره حاصل جهت پخش شدن بر روی سطح آب دوست و به عبارت دیگر زاویه تماس پایین را نشان می دهد. شکل (۶-ج) تصویر قطره سوسپانسیون بتونیت خالص شده را بر روی سطح کربناته نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود زاویه تماس نسبت به سوسپانسیون بتونیتی تا حدی افزایش یافته است، زیرا بتونیت خالص سازی شده که به طور عمده از مونت موریلونیت ساخته شده دارای اندیس تورم و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتری نسبت به نمونه بتونیتی است و منجر به تشکیل سوسپانسیون ویسکوزتری می گردد. لازم به ذکر است که زمان تماس نمونه های مورد بررسی با سطح نیز اهمیت زیادی دارد و آغشتگی در زمان طولانی تر رفتار

### اندازه‌گیری pH

مقادیر pH اندازه‌گیری شده در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌های بتونیتی خام، سدیمی خالص‌سازی شده و نانورس پس از اتمام اختلاط، در جدول ۳ نشان داده شده است. گل‌های بتونیتی مورد استفاده در عملیات حفاری، دارای pH در محدوده ۹-۱۰ می‌باشد. بر این اساس، نمونه‌های فوق جهت استفاده مناسب به نظر می‌رسند. با توجه به ماهیت قلیایی اصلاح‌گر و قرارگیری آن در فاصله بین لایه‌ای مونت‌موریلونیت، pH این نمونه از نمونه‌های مشابه اصلاح نشده بیشتر است.

### بررسی پخش‌پذیری

نتایج بررسی پخش‌پذیری دو نمونه بتونیتی مورد استفاده در سیال حفاری و نانورس آلی شده درون سیال نفتی درون بشر و زیر میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی  $100\times$ ، در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. شکل (۸-الف)، تصویر نانورس آلی شده را در محیط آزمایشگاه و شکل (۹-الف)، تصویر همین نمونه را در زیر میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی  $100\times$  نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل (۷-ج) نشان داده شده، کاهش زاویه تماس مشهود است.

در شکل (۷-د)، قرارگیری قطره سوسپانسیون نانورس آلی شده بر روی سطح شیشه نشان داده شده است. مطابق مشاهدات صورت گرفته، قطره مورد بررسی تمایل کمتری به پخش شدن بر روی سطح دارد که به صورت افزایش زاویه تماس قابل مشاهده می‌باشد. دلیل افزایش زاویه تماس، مربوط به قرارگیری فاز آلی بر روی سطح آب دوست می‌باشد.

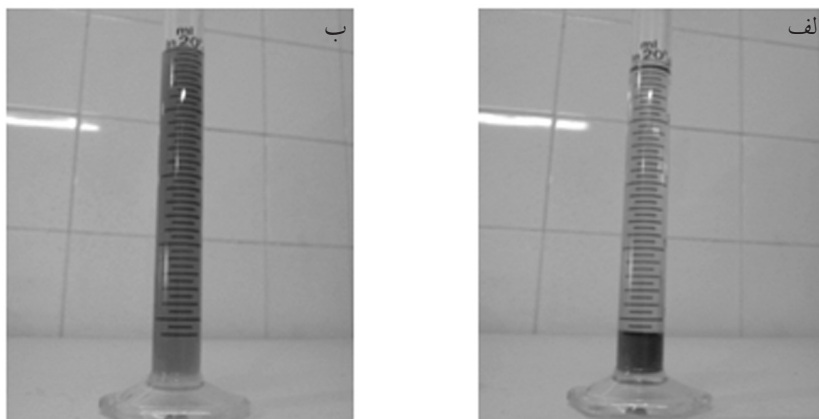
اندازه‌گیری کمی پارامترهای مربوط به هریک از قطرات و مقادیر زاویه تماس محاسبه شده بر اساس رابطه ۲، در جدول ۲ ارائه شده که صحت مطالب ذکر شده در بالا را تأیید می‌نماید. بر اساس این داده‌ها، برای نمونه‌های مورد بررسی، نانورس آلی مقدار زاویه تماس را افزایش و بتونیت معمولی و خالص شده، مقدار زاویه تماس را کاهش می‌دهد. به بیان بهتر نمونه آلی تمایل به نفت‌دوستی و نمونه‌های بتونیت معمولی و خالص شده تمایل به آب‌دوستی دارند.

جدول ۲- اندازه‌گیری کمی پارامترهای قطرات و مقادیر زاویه تماس

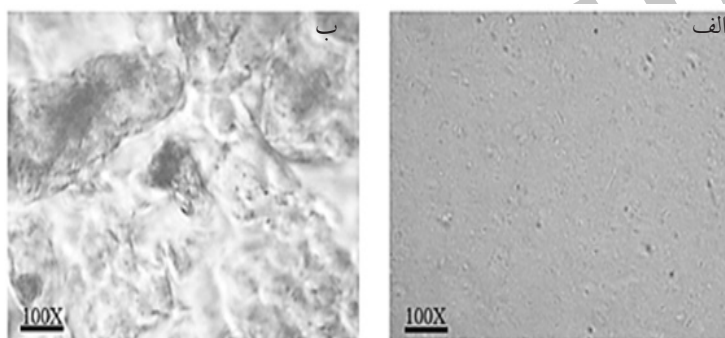
نمونه	D (cm)	H (cm)	$\theta$ ( $^{\circ}$ )
آب بر روی سطح کربناته	۶	۰/۸	۲۹/۸۶
بتونیت بر روی سطح کربناته	۳/۲	۰/۵	۳۴/۷۱
نمونه خالص شده بر روی سطح کربناته	۳	۰/۸۵	۵۹/۱
نانورس آلی بر روی سطح کربناته	۲/۱	۰/۹	۸۱/۲
آب بر روی سطح شیشه	۷	۱/۵۵	۴۷/۷۷
بتونیت بر روی سطح شیشه	۹/۵	۱/۳۵	۳۱/۷۳
نمونه خالص شده بر روی سطح شیشه	۹	۰/۷۵	۱۸/۹۲
نانورس آلی بر روی سطح شیشه	۲/۹	۰/۷۵	۵۴/۷

جدول ۳- مقادیر اندازه‌گیری شده pH در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برای سه نمونه مورد بررسی پس از اتمام اختلاط

نمونه	pH
بتونیت خام	۸/۵
بتونیت خالص‌سازی شده	۸/۶
بتونیت آلی شده	۹/۵



شکل ۸- تصویر نانورس و نمونه بتونیت مورد استفاده در چاه نفت، درون محیط آب‌گریز پس از گذشت ۴۸ ساعت از فرآیند اختلاط؛ (الف) نانورس آلی شده و (ب) بتونیت مورد استفاده در سیالات حفاری



شکل ۹- تصویر نانورس و نمونه بتونیت مورد استفاده در چاه نفت، با بزرگ‌نمایی  $100\times$  زیر میکروسکوپ الکترونی، درون محیط آب‌گریز پس از گذشت ۴۸ ساعت از فرآیند اختلاط؛ (الف) نانورس آلی شده و (ب) بتونیت مورد استفاده در سیالات حفاری

چنین رفتاری در نمونه آلی شده مشاهده نمی‌شود.

### نتیجه‌گیری

اصلاح خواص سطحی ورقه‌های مونت‌موریلونیت با استفاده از اصلاح‌گر دوشاخه آب‌گریز، ترشوندگی ذرات را از حالت آب دوست به سمت نفت دوست تغییر می‌دهد و این تغییر خواص سطحی، منجر به پخش‌شوندگی مناسب نانورس آلی شده درون فاز نفتی (آب‌گریز) می‌گردد که به هنگام اضافه شدن به عنوان افزاینده سیال حفاری، به راحتی همراه فاز نفت شده و به سطح می‌رسد. بنابراین تغییر رفتار آب دوستی بتونیت، مشکلات ته‌نشینی ذرات را که به مسدود شدن منافذ می‌انجامد، کنترل می‌نماید.

نمونه‌های بتونیت معمولی و نانورس، به دلیل دارا بودن خاصیت آب دوستی بر روی سطح آب دوست، به خوبی تمایل به پخش شدن دارند، به عبارت دیگر، منجر به تغییر

شکل‌ها بیان‌گر پخش‌پذیری مناسب نمونه آلی شده در محیط نفت دوست می‌باشد. علت چنین رفتاری را می‌توان به تغییر ترشوندگی نمونه آلی شده از حالت آب دوست به نفت دوست نسبت داد که منجر به پخش‌پذیری مناسب نمونه آلی درون سیال نفتی شده است. همچنین در شکل‌های (۸-ب) و (۹-ب)، تصاویر نمونه بتونیت مورد استفاده در گل حفاری به ترتیب در محیط آزمایشگاه و زیر میکروسکوپ نشان داده شده است که در هر دو تصویر تشکیل دو فاز مجزا مشهود است. در شکل (۸-ب)، ذرات بتونیتی در ته ظرف ته‌نشین شده‌اند و در شکل (۹-ب)، این ذرات به صورت توده‌های قهوه‌ای رنگ در زیر برجستگی‌های نفتی قابل مشاهده است. علت چنین رفتاری را می‌توان به تفاوت شدید خاصیت ترشوندگی نمونه بتونیتی و سیال نفتی نسبت داد که منجر به انباشته شدن ذرات بتونیتی در ته ظرف شده است. درحالی که

پتانسیل مناسبی جهت کاهش آسیب سازند دارد.

### تشکر و قدردانی

از شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب و ستاد توسعه فناوری نانو به جهت حمایت مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌گردد.

ترشوندگی سنگ مخزن به سمت حالت آب دوست می‌شوند. از این رو کاربرد آن‌ها به محدوده بالایی زون تولید محدود می‌شود. با این حال نمونه نانورس آلی شده به دلیل آب‌گریز شدن، منجر به تغییر رفتار نمونه سنگی به سمت نفت دوستی خواهد شد. بنابراین، استفاده از این نمونه به‌عنوان افزاینده درون سیال حفاری نفت پایه،

### مراجع

- [1]. Morrow N. R., "Wettability and its effect on oil recovery", Journal of Petroleum Science and Technology, 1990, Vol. 42, pp. 1476-1484.
- [2]. Anderson W. G., "Wettability literature survey-part 1: rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability", Journal of Petroleum Science and Technology, 1986, Vol. 38 (11), pp. 1125-1144.
- [3]. Treiber L. E., Archer D. L. and Owens W. W., "A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs", SPE Journal, 1971, vol. 12, pp. 531-540.
- [4]. Shehadeh K. M., "The effect of wettability heterogeneity on capillary pressure and relative permeability", Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, Vol. 39, pp. 399-408.
- [5]. Bobek J. E., Mattax C. C. and Denekas M. O., "Reservoir rock wettability-its significance and evaluation", Trans. AIME, 1958, Vol. 213, pp. 155-160.
- [6]. Amott E., "Observations relating to the wettability of porous rock", Trans. AIME, 1959, Vol. 216, pp. 156-162.
- [7]. Thomas D. C., Hsing H. and Menzie D. E., "Evaluation of core damage caused by oil-based drilling and coring fluids", Paper SPE. 13097 presented at the 1984 ATCE, Houston, 1984, Sept. 16-19.
- [8]. Gant P. and Anderson W. G., "Core cleaning for restoration of native wettability", SPE Form. Eval., 1988, Vol. 35, pp. 131-138.
- [9]. Menezes J. L., Yan J. and Sharma M. M., "The mechanism of alteration of macroscopic contact angles by the adsorption of surfactants", Colloids and Surfaces, 1989, Vol. 38 (2), pp. 365-390.
- [10]. Yan J., Menezes J. L. and Sharma M. M., "Wettability alteration caused by oil-based muds and mud components", SPE drilling & completion, 1993, Vol. 8 (1), pp. 35-44.
- [11]. McCaffery M. F., Buckley J. S., Silveira R., Lekkala R. K., Goggin D. and McCarty A., "Wettability and water-oil displacement investigations for some high permeability turbidite reservoirs", Paper 2002-32 presented at the Internat. Symp., Soc. of Core Analysts, Monterey, CA, pp. 23-25 Sept, 1992.
- [12]. Tong Z. and Morrow N. R., "Wettability control by adsorption from crude oil - aspects of temperature and increased water saturation", SCA2005-07, proceedings of the International Society of Core Analysts Annual Meeting, Toronto, Canada, pp. 21-34, August, 2005.
- [13]. Menezes J. L., Yan J. and Sharma M. M., "The mechanism of wettability alteration due to surfactants in oil-

based muds", Paper SPE 18460 Presented at the 1989 Internat. Symp. On Oilfield Chem., Houston, Feb. 8–10, pp. 16, 1989.

[14]. Skalli L., *The effect of oil-based drilling fluid emulsifiers on wettability of silicate surfaces*, MS Thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM, 2003.

[15]. Abdel-Alim H., El-Sayed M. and Al-Awad N. J., "Effect of partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA) mud contamination on reservoir rocks wettability", Oil and Gas European Magazine (International Edition of Erdöl Erdgas Kohle), 1997, Vol. 2, pp. 10-11.

[16]. Skalli L., Buckley J. S., Zhang Y. and Morrow N. R., "Surface and core wetting effects of surfactants in oil-based drilling fluids", Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, Vol. 52, pp. 253–260.

[17]. Stanley W. u. and Firoozabadi A., "Effect of clay brine and chemical treatment in the wettability alteration of berea rock", SPE 129542, Tulsa, Oklahoma, USA, 24-28, Vol. 1, pp. 24, April 2010.

[18]. Schneider M., Osselin F., Andrews B., Rezgui F. and Tabeling P., "Wettability determination of core samples through visual rock and fluid imaging during fluid injection", Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, Vol. 78, pp. 476–485.

[۱۹]. بولتن تحولات بین المللی صنایع بالادستی، شرکت ملی نفت ایران، سال دوم، شماره هفتم، آذر و دی ۱۳۸۸.

[۲۰]. مروری بر کاربردهای فناوری نانو در نفت و صنایع وابسته، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، مهر ۹۰، شماره ۷، پیاپی ۱۶۸، صص ۵۷ – ۵۶.

[21]. Civan F., "Reservoir formation damage, gulf publishing company", Texas, pp. 1-24, 2000.

[22]. Ahmed T., "Reservoir engineering handbook", Second Edition, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, pp. 193-197, 2001.

[23]. Torsaeter O. and Abtahi M., "Experimental reservoir engineering laboratory workbook", Norwegian University of Science and Technology, pp. 102, January, 2003.