

سنتز نانوذرات سیلیکا آمورف از مواد طبیعی و به کارگیری آن در سیال حفاری به منظور پایداری لایه‌های شیلی

وحید زارعی^۱، ابوالقاسم امامزاده^۲ و علیرضا نصیری^{۳*}

۱- مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

۳- واحد پژوهش حفاری پژوهشکده اکتشاف و تولید، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۴

چکیده

نایپایداری سازندهای شیلی به‌هنگام استفاده از گل‌های پایه آبی یکی از مشکلات بزرگ در هنگام حفاری چاه‌های هیدروکربوری می‌باشد. در هنگام حفاری فرا تعادلی اختلاف فشاری که بین سیال حفاری و سازند ایجاد می‌شود باعث شده که صافاب سیال حفاری به درون شیل نفوذ کرده و به دلیل بزرگ بودن ذرات جامد موجود در سیال حفاری در مقایسه با گلوگاه‌های منفذی شیل که در حدود ۳ تا ۱۰۰ nm می‌باشد تشکیل کیک گل برای جلوگیری از نفوذ صافاب به داخل شیل میسر نبوده، در نتیجه صافاب سیال حفاری به‌طور پیوسته وارد سازند شده و باعث افزایش فشار منفذی شیل و به دنبال آن کاهش پایداری و ریزش دیواره چاه می‌شود. به منظور مسدودسازی منافذ نانومتری شیل و جلوگیری از نفوذ صافاب، اقدام به سنتز نانوذرات SiO_2 آمورف با استفاده از روشی ساده و کارآمد از ماده‌ای دور ریز از صنعت کشاورزی به نام سبوس برنج گردید و در سیال حفاری پایه آبی طی دو غلظت ۳ و ۵٪ وزنی - حجمی به کار گرفته شد. با گرفتن خواص رئولوژی گل پایه و گل پایه همراه با نانوذرات و مقایسه نتایج تست‌ها مشخص شد که نانوذرات به کار گرفته شده باعث بهبود خواص رئولوژی سیال حفاری نظیر افزایش پایداری حرارتی و کاهش میزان صافاب می‌شود. در ادامه با استفاده از دستگاه انتقال فشار منفذی (PPT) به بررسی اثر گل حاوی نانوذرات در مسدود سازی منافذ شیلی و کاهش فشار منفذی پرداخته شد. نتایج نشان داده که استفاده از غلظت ۳٪ نانوذرات سنتز شده باعث کاهش نرخ نفوذ سیال به درون شیل در حدود ۵/۶٪ و با افزایش غلظت نانوذرات به ۵٪ به میزان ۴۳/۷٪ از نفوذ سیال به درون شیل جلوگیری می‌شود که این عامل می‌تواند از تضعیف خواص مکانیکی لایه‌های شیلی و ریزش آنها در هنگام حفاری توسط گل‌های پایه آبی جلوگیری کند.

کلمات کلیدی: گل پایه آبی، تورم شیل، سبوس برنج، نانوذرات سیلیکا، فشار منفذی، پایداری شیل.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی Nasiriar@ripi.ir

شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2683.2232)

مقدمه

در عملیات حفاری، شیل‌ها مسئول ۹۰٪ مشکلات ناپایداری دیواره چاه هستند به طوری که مشکلات ناپایداری دیواره چاه در لایه‌های شیلی به‌عنوان یکی از دلایل اصلی هزینه‌های بیش از حد عملیات حفاری شناخته شده است که به‌طور میانگین، مشکلات ناپایداری حفره چاه در حدود ۱۰ تا ۲۰٪ هزینه کل حفر یک چاه را شامل می‌شود، بررسی‌های آماری نشان‌دهنده این است که مشکلات مربوط به سازندهای شیلی باعث هزینه‌ای سالانه در حدود یک میلیارد دلار در صنعت نفت گاز می‌باشد [۲ و ۱]. یکی از مهم‌ترین علل بروز مشکل ناپایداری در شیل، مساله نفوذ آب و تاثیر منفی آن بر پایداری شیل می‌باشد. از عوامل وابسته به نفوذ آب می‌توان به افزایش فشارمنفذی و در نتیجه کاهش مقاومت شیل اشاره کرد. بنابراین فاکتور اصلی که در ناپایداری سازندهای شیلی نقش اساسی را ایفا می‌کند، تغییرات تنش سازند به علت نفوذ صافاب^۱ سیال حفاری پایه آبی به درون شیل می‌باشد. پس اصلی‌ترین عامل در مساله کنترل پایداری شیل، جلوگیری و یا کاهش نفوذ صافاب سیال پایه آبی به داخل شیل می‌باشد. یکی از روش‌های جلوگیری از نفوذ سیال به درون سازندهای شیلی استفاده از گل‌های پایه روغنی (OBM)^۲ می‌باشد. به‌دلیل سایز فوق‌العاده کوچک گلوگاه فضای منفذی^۳ شیل (بین ۳ تا ۱۰۰ nm) و فشار موئینگی^۴ بسیار زیاد در هنگام استفاده از گل پایه روغنی، سیال توان نفوذ به درون شیل‌ها را ندارد [۳]. مشکلات زیست محیطی و هزینه بالای ساخت گل پایه روغنی محققین را بر این کرد تا خصوصیات سیال پایه آبی (WBM)^۵ را ارتقا داده تا بتوانند از مشکلات ناپایداری به وجود آمده به وسیله تماس بین سیال پایه آبی و سازند شیلی جلوگیری کنند. یکی از خواص ارتقا داده شده در سیال پایه آبی استفاده از موادی است که بتواند تراوایی شیل را کاهش داده و از نفوذ صافاب سیال

حفاری جلوگیری کند استفاده از نانوذرات برای کاهش تراوایی و مسدود کردن فضای منفذی شیل که در محدوده نانو می‌باشد راه حلی مناسب است.

[۴]

اساسی‌ترین اصل در مقابله با ناپایداری شیل‌ها می‌تواند به‌واسطه کنترل نفوذ صافاب گل حفاری به‌واسطه مسدودسازی گلوگاههای منفذی شیلی صورت گیرد اما گلوگاه‌های منافذ شیل با سایز نانومتر بیش از حد برای نفوذ ذرات موجود در گل حفاری کوچک هستند تا ذرات بتوانند به داخل شیل نفوذ کرده و تشکیل یک حفاری داخلی و خارجی دهند سوری و شارما در سال (۲۰۰۴) با چاپ مقاله‌ای نشان دادند برای تشکیل یک گل داخلی، باید اندازه ذرات کمتر از اندازه گلوگاه منافذ شیل باشند. با توجه به تحقیقات انجام شده، مشخص شده که اندازه منافذ شیل در سطح نانومتر می‌باشند. به‌طور مثال بنتونایت و باریت دو افزودنی رایج در سیال حفاری می‌باشند، این افزودنی‌ها با اندازه ۲/۱ تا ۱۲۲ μm بسیار بزرگ‌تر از اندازه منافذ شیل هستند. این ذرات قابلیت نفوذ به درون شیل را ندارند یا در صورت تشکیل یک گل نمی‌توانند تهاجم آب به شیل را کاهش دهند [۵].

مروری بر منابع

مگان رایلی و همکاران در سال ۲۰۱۲ بیان کردند در هنگام استفاده از سیستم گل‌های پایه آبی (WBM) می‌توان از طریق مسدودسازی فیزیکی باعث به حداقل رساندن نفوذ فشار گل به درون دیواره چاه شد که این موضوع در سازندهای شیلی باعث ایجاد پایداری در دیواره چاه می‌شود در ادامه بیان کردند مواد تجاری کنترل‌کننده هرزروی که در دسترس هستند توانایی ایجاد یک گل بر روی شیل را دارا نمی‌باشند و نمی‌توانند از نفوذ سیال به

1. Filtrate Loss or Fluid Loss
2. Oil Base Mud
3. Pore Throat
4. Capillary Pressure
5. Water Base Mud

نتایج آزمایشگاهی حاضر برای شیل سخت آتوکا^۱ و شیل ریزشی خلیج مکزیک^۲ در تماس با چهار گل میدانی حاوی نانوذرات ارائه شده است تا کاهش تراوایی شیل در نتیجه مسدودسازی منافذ شیل به وسیله نانوذرات بررسی شود. در این تحقیق از نانوذرات با غلظت‌های ۲۹، ۱۰ و ۵٪، استفاده گردیده که مشخص شد نانوذرات باعث کاهش ۹۸٪ نفوذ سیال به درون شیل آتوکا در مقایسه با آب دریا می‌شود. در مورد گل‌های میدانی مشخص گردید که اضافه کردن نانوذرات به گل‌های میدانی باعث کاهش نفوذ سیال از ۱۷ تا ۲۷٪ به درون شیل خلیج مکزیک می‌شود [۷].

با توجه به مطالب گفته شده، نیاز به حضور نانوذرات در سیال حفاری به منظور مسدود کردن فضای منفذی و جلوگیری از افزایش فشار منفذی کاملاً مشخص می‌شود در استفاده از فناوری نانو در صنعت یک اصل مهم وجود دارد و آن هم بحث اقتصادی بودن استفاده از نانوذرات می‌باشد پس روش دستیابی به نانوذره که در واقع عاملی مهم در تعیین هزینه‌ها است باید مورد توجه قرار گرفته شود. بنابراین در این تحقیق با در نظر گرفتن این اصل مهم بر آن شدیم تا نانوذره‌ای مناسب و سازگار با سایر افزایش‌های گل حفاری سنتز و به منظور مسدودسازی منافذ نانومتري شیل مورد استفاده قرار گیرد تا از نفوذ صافاب سیال حفاری به درون شیل و افزایش فشار منفذی آن جلوگیری و باعث پایداری شیل در هنگام حفاری سازندهای شیلی شود.

قدم بعدی انتخاب ماده مناسب جهت سنتز نانوذرات می‌باشد. پس از بررسی‌های گسترده و با در نظر گرفتن موارد ذکر شده استفاده از پوسته برنج یا همان سبوس برنج (RH)^۳ به‌عنوان بهترین گزینه برای تولید نانوذرات سیلیکا انتخاب گردید.

درون شیل جلوگیری کنند پس ترکیبی از فناوری با مواد بی اثر در ابعاد نانو به نظر می‌رسد برای رسیدن به هدف کاملاً موفقیت‌آمیز باشد با استفاده از نانوذرات در سیال حفاری پایه آبی در هنگام حفاری سازندهای شیلی نانوذرات قادر هستند با مسدود سازی فیزیکی خلل فرج شیل باعث کاهش تراوایی شیل شوند این مسئله در حفاری‌های افقی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است چرا که توانایی چاه‌های افقی در تخلیه منابع شیل‌های گازی از یک ناحیه باعث شده که استفاده زیادی از آن صورت بگیرد. شیل‌ها در کل دارای واکنش‌پذیری شیمیایی کمی می‌باشند و افزایش‌های مرسوم نظیر نمک و آمین که جهت پایداری شیل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند یا موثر نیستند یا اثر کمی دارند. غلظت‌های مورد استفاده نانوذرات از ۵ تا ۲۹٪ وزنی بوده است که در نتیجه افزایش غلظت افزایش مسدودسازی مشاهده شده؛ که نتیجه آن کاهش تراوایی در شیل و به دنبال آن کاهش نفوذ سیال و پایداری هر چه بیشتر آن می‌باشد. آنها بیان کردند که غلظت‌های به کار برده شده در مقیاس عملیاتی در میداین نفت و گاز کاربردی نمی‌باشد پس از غلظت ۳٪ وزنی - حجمی نانوذرات نیز استفاده کردند که نتایج بیانگر این است که غلظت‌های ۳٪ هم اثر بخش بوده است [۶].

تانر سنسوی تحقیقی انجام داد که در آن بیان کرد فضای نانومتري گلوگاه‌های شیل باعث عدم نفوذ افزایش‌های معمول سیال حفاری در شیل شده و این عامل مانع تشکیل کیک داخلی و خارجی در شیل می‌گردد و نفوذ صافاب گل به درون شیل را در برداشته که این باعث ضعیف شدن شیل و عدم پایداری دیواره چاه می‌شود؛ پس استفاده از نانوذرات در سیالات حفاری می‌تواند سبب مسدود سازی گلوگاه‌های شیل شود که این مسدودسازی به‌وسیله نانوذرات می‌تواند به‌عنوان روشی قدرتمند و اقتصادی و راه حلی جدید برای کنترل پایداری چاه در لایه‌های شیلی مشکل‌ساز باشد. در این تحقیق

1. Atoka

2. Golf of Mexico (GOM)

3. Rice Husk

سال‌های اخیر، بسیاری از کارخانه‌های تولید برنج در کشورهای تولیدکننده برنج اقدام به استفاده از RH برای تولید انرژی برای انجام عملیات آسیاب و همچنین روشنایی خانگی در مناطق روستایی کرده‌اند. سوزاندن RH تولید خاکستر سبوس برنج RHA^۱ می‌کند. دفن کردن مقدار اندکی از RHA درون زمین یا زمین‌های باز می‌تواند مشکل‌ساز شود و ممکن است باعث مشکلات جدی محیط زیستی و بهداشت انسان شود. راه‌های مختلفی برای دفع RHA با استفاده تجاری وجود دارد. سیلیس آمورف قسمت عمده‌ای (۸۳-۹۰٪) از RHA را شکل می‌دهد. سیلیس آمورف به‌دست آمده از RHA طیف گسترده‌ای از کاربردها را دارد. برنامه‌های کاربردی با ارزش و تحقیقات حاضر نشان داده از RHA در تولید ژل سیلیکا، تراشه سیلیکون، سنتر کربن فعال و سیلیس، تولید مواد سبک ساخت و ساز، کاتالیزور، زئولیت، مواد برای باتری‌های لیتیوم یون، گرافن، ذخیره‌سازی انرژی / خازن، جذب کربن، و ... استفاده شده است. استفاده از RHA در کاربردهای بالقوه آینده نیز بحث شده است. سیلیس آمورف به‌دست آمده از RHA می‌تواند به‌عنوان یک منبع بالقوه ارزان قیمت برای تولید سیلیس جهت کاربردهای عملی پیشنهاد شود [۱۱].

ری ال و همکاران نشان دادند که با سوزاندن سبوس برنج در دمای °C ۶۰۰ در شرایط اتمسفر و استفاده از تکنیک شستشو با اسید می‌توان به سیلیکایی با درصد خلوص ۹۹/۹٪ دست پیدا کرد [۱۲].

روش کار

روش‌های متعددی برای سنتر نانوذرات وجود دارد که در این مطالعه از روش تخریب حرارتی^۲ استفاده شده است به‌طور کلی در تخریب حرارتی، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار و شکسته شدن پیوندهای شیمیایی خود می‌شود.

برنج به‌عنوان یک غذای مهم و اصلی تقریباً در بیش از نیمی از جمعیت جهان شناخته شده است در دهه‌های اخیر در کشورهای در حال افزایش جمعیت در سرتاسر جهان تقاضا برای استفاده از برنج با توجه به اقتصادی بودن آن به‌عنوان یک وعده غذایی رو به افزایش است. براساس مطالعات انجام شده پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۲۰ میزان کل مصرف برنج به ۴۵۰ میلیون تن برسد که ۶/۱۶٪ رشد در مقایسه با ۴۲۲ میلیون تن در سال ۲۰۰۷ را داراست پس حجم انبوهی از سبوس برنج تولید می‌شود که استفاده از سبوس برنج در صنعت نفت هم می‌تواند کاربردی و هم باعث حل مشکل دفع سبوس برنج به‌عنوان پسماند و جلوگیری از آلودگی محیط زیست را در پی داشته باشد [۸].

سبوس برنج در مقایسه با سایر پسماندهای محصولات کشاورزی دارای مقادیر بالای سیلیکا می‌باشد که با استفاده از روش تخریب حرارتی می‌توان به مقادیر بالای ۹۵٪ نانوذرات از سبوس برنج به‌صورت آمورف رسید که این نانوذرات دارای سطح ویژه بالا، واکنش پذیری و فعالیت بالایی نسبت به حالت مرسوم کریستاله آن دارند نانوذرات سیلیکا که از روش‌های مرسوم نظیر سول-ژل، رسوبدهی شیمیایی فاز بخار و ... به‌دست می‌آید، به دلیل قیمت بالای تمام شده در فرآیند تولید، محدودیت‌های کاربردی را به وجود می‌آورد. درحالی که با استفاده از روشی ساده و استفاده از سبوس برنج می‌توان به‌عنوان منبعی اقتصادی در تولید سیلیکا استفاده کرد و مشکلات دفن سبوس برنج و آلودگی محیط زیستی ناشی از آن را حذف کرد [۹-۱۰]. کی‌اونگ در مقاله خود بیان کرد که RH، به وفور در کشورهای تولیدکننده برنج مانند چین، هند، بنگلادش، برزیل، ایالات متحده، کامبوج، ویتنام، میانمار و جنوب شرق آسیا در دسترس است. با وجود مقدار عظیم از تولید سالانه RH در سراسر جهان، تاکنون تنها برای برنامه‌های کاربردی کم‌ارزش بازیافت شده است. در

1. Rice Husk Ash

2. Thermal Decomposition Technique

آماده‌سازی سبوس برنج

از میکروسکوپ نوری اقدام به عکسبرداری از سطح ماده شسته شده گردیده، که در شکل ۱ تصویر آن نشان داده شده است.

تخریب حرارتی ماده اصلاح‌شده

در این مرحله برای رسیدن به نانو ذرات معدنی سیلیکا اقدام به تخریب حرارتی (کلسینه کردن) ماده اصلاح شده به‌وسیله قرار دادن آن درون کوره به‌مدت ۵ hr تحت دمای 600°C با نرخ 10°C در هر دقیقه می‌کنیم تا مواد آلی موجود حذف شود. در شکل ۲ نمایی از مراحل سنتز نانوذرات نشان داده شده است که به‌ترتیب شامل سبوس برنج، سبوس برنج آسیاب شده، سبوس برنج آسیاب‌شده و اصلاح‌شده و نانوذرات سیلیکا آمورف می‌باشد.

تست‌های انجام شده بر روی نانوذرات SiO_2 سنتز شده

تست FESEM^۴

به‌دلیل نارسا بودن نانوذرات SiO_2 پودر نمونه به‌وسیله طلا پوشش داده شد تا هادی جریان الکتریکی باشند سپس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3-TESCAN-XMU اقدام به تصویربرداری از سطح پودر نانوذرات سنتز شده گردید و در شکل ۳ نمایی از تصویر گرفته شده توسط دستگاه FESEM نشان‌دهنده شده است.

ابتدا RH را با استفاده از آب گرم شستشو داده تا آلودگی و گرد و خاک آن حذف شود در مرحله بعد RH شسته شده به‌مدت ۲۴ hr تحت دمای 120°C درون دستگاه رطوبت گیر قرار داده شد تا کاملاً خشک و آب بین رشته‌ای آن‌ها خارج شود.

آسیاب کردن سبوس برنج

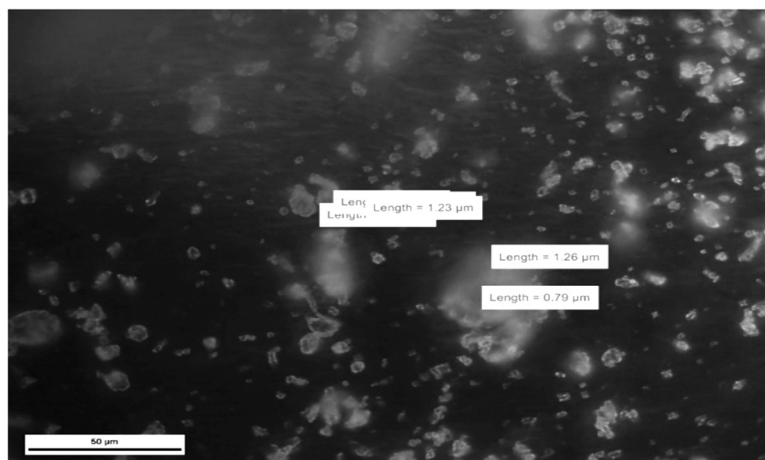
در این مرحله برای آسیاب کردن سبوس برنج از دستگاه آسیاب سیاره‌ای^۲ استفاده گردید.

اصلاح سبوس برنج آسیاب شده

با استفاده از هیدروکلریدریک اسید (HCL)، سبوس برنج آسیاب شده را توسط دستگاه سوکسوله رفلکس داده شده تا حذف یون‌های کلسیم و پتاسیم صورت بگیرد چرا که وجود این یون‌ها باعث می‌شود در مرحله تخریب حرارتی ذرات سیلیس به هم چسبیده در نتیجه افزایش سایز نانوذرات را در پی داشته باشد.

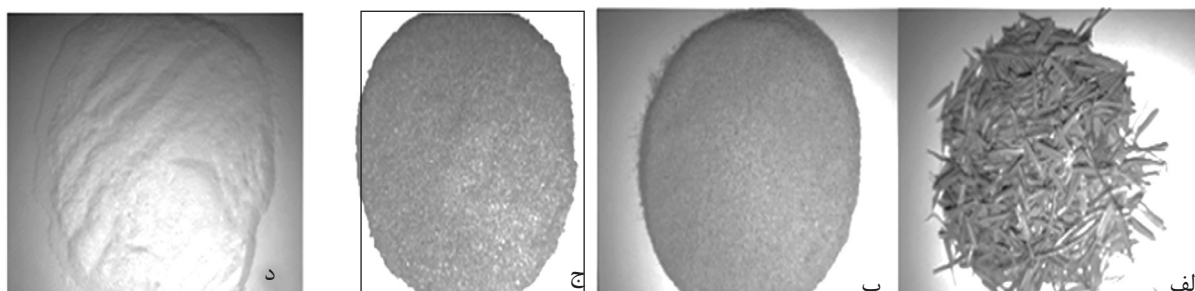
شستشو

جهت حذف اسید مرحله قبل، ماده اصلاح شده را با آب مقطر چندین بار شستشوداده تا pH آن خنثی شود سپس درون دستگاه رطوبت‌گیر قرار داده تا کاملاً خشک شود. در این مرحله با استفاده



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری از ماده اصلاح شده و نمایان شدن ذرات سیلیس موجود در آن

1. Ball Mill
2. Planetary Ball Mill
3. Rate
4. Field Emission Scanning Electron Microscop



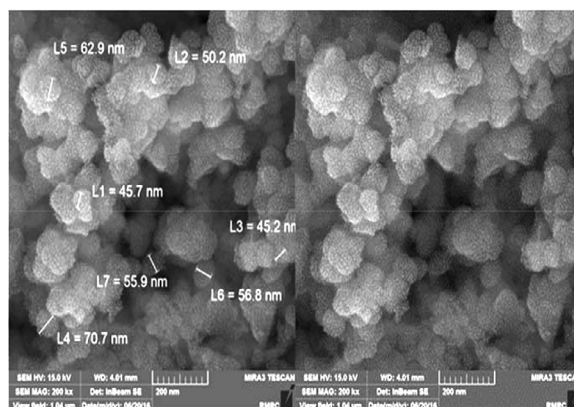
شکل ۲ الف) سیوس برنج ب) سیوس برنج آسیاب شده ج) سیوس برنج آسیاب شده و اصلاح شده د. نانوذرات سیلیکا آمورف

مربوط به خواص مواد نانوساختار یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌هایی است که مورد استفاده قرار می‌گیرد در این دستگاه الگوهای پراش یافته یا تصاویر بزرگ نمایی شده از نمونه را با استفاده از پرتو الکترونی عبوری تولید می‌کند. سیلیکا به‌طور ذاتی خاصیت چسبندگی دارد پس به منظور جداسازی نانوذراتی که در کنار هم قرار گرفتند و مشخص شدن هر چه بیشتر ابعاد نانوذرات سنتز شده نمونه پودر نانو را به‌وسیله دستگاه اولتراسونیک درون آب پخش کرده تا جداسازی ذرات از یکدیگر صورت بگیرد و سپس اقدام به گرفتن TEM شده است که تصویر آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

به‌کارگیری نانوذرات سنتز شده در سیال حفاری

اولین قدم برای استفاده از نانوذرات سنتز شده ساختن گل پایه جهت اضافه کردن نانوذرات به آن می‌باشد به همین منظور از فرمولاسیون گل گلیکولی مناطق نفت خیز جنوب به‌عنوان گل پایه استفاده گردید است.

پس از آماده‌سازی سه ظرف گل پایه یکی را جهت مقایسه به‌عنوان پایه نگه داشته و به دو ظرف دیگر نانوذرات با غلظت ۳ و ۵٪ وزنی - حجمی اضافه می‌کنیم تا تغییر خواص ایجاد شده در نتیجه اضافه کردن نانوذرات سیلیسیوم آمورف حاصل از RH طی غلظت‌های مختلف بررسی شود.



شکل ۳ تصویر FESEM از پودر نانوذرات SiO_2

۱ آنالیز EDX

به‌همراه دستگاه FESEM قابلیت‌های نام آنالیز شیمیایی (EDX) وجود دارد که با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی شیمیایی از ماده سنتز شده به‌دست آورد. با بهره‌گیری از قابلیت EDX دستگاه FESEM اقدام به آنالیز عنصری گردید و نتایج آن در جدول ۱ بیان گردید.

۲ آنالیز XRF

XRF دستگاهی است برای اندازه‌گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف در نمونه که نتیجه آن شناسایی نوع و میزان عناصر به‌صورت کیفی و کمی در نمونه می‌باشد با انجام XRF بر روی نانوذرات مشخص گردید که درصد خلوص نانوذرات سنتز شده ۹۷٪ می‌باشد و مقادیر سایر عناصر دیگر ناچیز بوده و در جدول ۲ بیان شده است.

۳ تست TEM

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در پژوهش‌های

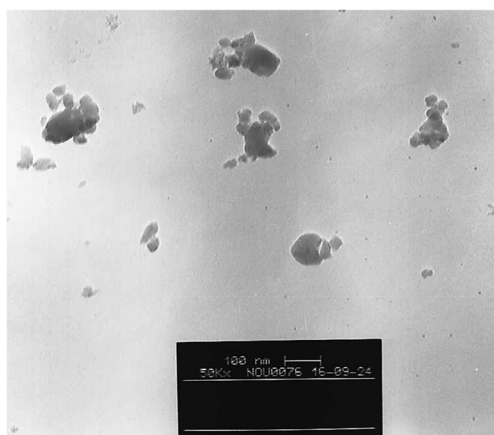
1. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
2. X Ray Fluorescence
3. Transmission Electron Microscope

جدول ۱ نتایج آنالیز عنصری EDX

lt	Int	K	Kr	%W	ZAF	Pk/Bg
O	۳۵۵/۰	۰/۳۸۳۶	۰/۲۳۶۹	۵۴/۵۸	۰/۴۳۳۹	۱۵۴/۰۸
Na	۰/۸	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۴	۰/۴۹۴۹	۲/۰۷
Mg	۳/۱	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۰۷	۰/۱۱	۰/۶۵۸۱	۲/۲۸
Si	۱۵۴۱/۷	۰/۶۱۰۷	۰/۳۷۷۱	۴۴/۹۵	۰/۸۳۸۷	۱۰۹/۳۵
K	۳/۸	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۱۶	۰/۲۰	۰/۸۱۶۱	۲/۳۹
Ca	۲/۱	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۱۰	۰/۱۱	۰/۸۵۵۰	۲/۳۹

جدول ۲ نتایج آنالیز XRF براساس درصد وزنی ترکیبات

ترکیب	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Cl	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I	La&Lu
درصد	۹۷/۷	۰/۱۵	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۱۵	N.D	N.D	N.D	N.D	۱/۸۸	۰/۰۱



شکل ۴ - TEM از نانو ذرات SiO₂ اولتراسونیک شده

گرفتن خواص از گل‌های ساخته شده

بررسی خواص گل‌های ساخته شده با انجام تست‌های مختلف در دو شرایط صورت گرفته است مرحله اول شرایط BHR^۱ است که بیان کننده انجام تست در شرایط دمایی محیط آزمایشگاه می باشد مرحله دوم شرایط AHR^۲ است که بیان کننده انجام تست در شرایط شبیه سازی شده ای که گل درون چاه به گردش درآمده می باشد شبیه سازی با استفاده از دستگاه آون گردان (Rolling Oven) انجام گرفته است. طبق دستور العمل مناطق نفت خیز جنوب پس از اینکه گل‌ها در مدت ۴ hr در دمای ۲۵۰ °F به گردش درآمده از دستگاه خارج و در حمام آب سرد قرار داده تا به دمای ۱۴۰ °F برسند تا پارامترهای مورد نظر در این دما خوانده شوند چرا

که پارامترهای اندازه گیری شده در دماهای مختلف مقادیر متفاوتی نشان می دهند. نتایج تست های رئولوژی انجام شده بر روی ۳ گل ساخته شده در جدول شماره ۳ آورده شده است. پس از بررسی جدول ۳ می توان فهمید که بعد از اضافه کردن نانوذرات به گل پایه و حرارت دادن گل‌ها، نانوذرات باعث افزایش مقاومت زله ای^۳ سیال حفاری گردیده که افزایش مقاومت زله ای در محدوده مناسب سبب می شود هنگامی که عملیات حفاری متوقف می گردد سیال حفاری بتواند خرده های حفاری را در خود نگه دارد^۴ و مانع ریزش آنها به ته چاه شود.

1. Before Hot Rolling
2. After Hot Rolling
3. Gel Strength
4. Suspension Solid

جدول ۳ نتایج تست‌های رئولوژی

Mud Properties	unit	Mud Base		Mud Base +3% NPw/v		Mud Base +5%NPw/V	
		BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
MW	PCF	۷۵	۷۵	۷۵/۷	۷۵/۷	۷۷	۷۷
θ_{600}	-	۸۶	۳۴	۱۰۰	۴۵	۹۵	۴۹
θ_{300}	-	۵۹	۲۱	۶۶	۲۸	۶۳	۳۱
GEL 10 sec/10min	lb/100ft ²	$\frac{۵}{۷}$	$\frac{۲/۵}{۳/۵}$	$\frac{۵/۵}{۷/۵}$	$\frac{۳}{۴}$	$\frac{۵}{۷}$	$\frac{۳}{۴}$
AV	cp	۴۳	۱۷	۵۰	۲۲/۵	۴۷/۵	۲۴/۵
PV	cp	۲۷	۱۳	۳۴	۱۷	۳۲	۱۸
YP	lb/100ft ²	۳۲	۸	۳۲	۱۱	۳۱	۱۳
FL	ml	۶/۶	۸/۴	۵/۵	۷	۵/۶	۷/۲
pH	-	۹/۱	۸/۷	۸/۶۸	۸/۸	۸/۲	۸/۵

آماده‌سازی نمونه شیلی جهت انجام تست (PPT)^۱

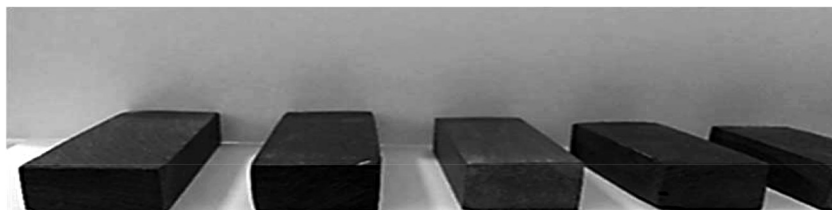
یکی از سخت‌ترین مراحل این تحقیق تهیه مغزه شیلی (Core shale) سپس گرفتن (plug) از آن و بریدن plugها به منظور ایجاد قرص‌های شیلی جهت قرار دادن در دستگاه PPT می‌باشد به دلیل ساختار شیل که به صورت لایه لایه و دارای شکاف بوده انجام مراحل بالا بسیار سخت و در مواردی غیر ممکن می‌باشد چرا که در حین گرفتن plug و بریدن، شکافها و لایه‌ها از هم باز شده و نمونه از بین می‌رود به همین منظور برای حل این مشکل مغزه‌های شیلی را توسط اهر دوار به صورت خشک به مکعب مستطیل‌هایی با ابعاد تقریباً یکسان برش داده سپس جهت یکسان شدن ابعاد این مکعبها اقدام به سابیدن آنها گردید تا از نظر ضخامت و عرض یکسان گشته (شکل ۵) و در هنگام آزمایش بر روی سطح آنها نتایج قابل مقایسه باشند.

ساخت plugهای شیلی با استفاده از مکعب مستطیل

در این مرحله اقدام به ساخت قالب‌های تفلونی با قطر داخلی مطابق با قطر داخلی محفظه نگهدارنده قرص شیلی دستگاه PPT گردید سپس درون قالبها را با فویل آلومینیوم پوشانده و با قرار دادن مکعب مستطیل‌های شیلی در مرکز آن و ریختن رزین به دور آن plug شیلی ساخته شد (شکل ۶).

با بررسی جدول ۳ نکته مهم دیگری که دیده می‌شود افزایش ویسکوزیته سیال حفاری با اضافه کردن نانوذرات چه قبل از حرارت دیدن سیال حفاری و چه بعد از حرارت دیدن از ویژگی‌های مهم دیگر نانوذرات در بهبود خواص سیال حفاری بوده است چرا که مشاهده گردید در گل پایه بدون نانوذرات در هنگام حرارت دیدن سیال حفاری، پلیمرهای استفاده شده در آن شکسته شده و کارایی خود را از دست می‌دهند و در پی آن ویسکوزیته سیال حفاری کاهش یافته با اضافه کردن نانوذرات به سیال حفاری باعث افزایش پایداری سیال حفاری شده، که این عامل از تخریب ساختار پلیمرهای موجود در سیال حفاری جلوگیری گردیده و باعث حفظ ویسکوزیته گل حاوی نانوذرات نسبت به گل پایه در شرایط تست پایداری حرارتی گردید که این خواص با افزایش غلظت نانوذرات از ۳٪ به ۵٪ افزایش یافته است.

حفظ ویسکوزیته گل، تحت شرایط دمایی بالا باعث می‌شود میزان صافاب سیال حفاری به درون سازند در حال حفاری کاهش یافته که این عمل در حفاری سازندهای شیلی باعث افزایش پایداری دیواره چاه می‌شود.



شکل ۵ مکعب مستطیل‌های شیلی

از میدان هفتگل عمق ۱۲۱۴-۱۲۱۵ m تهیه شده است.

شناسایی کانی‌های رسی به روش XRD

متداول‌ترین روش در ارزیابی کمی و کیفی کانی‌های رسی روش XRD می‌باشد که با استفاده از این روش به ارزیابی شیل مورد آزمایش پرداخته شد و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است.

پس از گذشت ۷۲ hr که plug‌های شیلی به حداکثر استحکام خود رسیدند بیرون آورده و فویل جدا گردید. (شکل ۷) و سپس اقدام به برش آن با ضخامت‌های یکسان و تهیه قرص شیلی گردید (شکل ۸).

ارزیابی نمونه شیل مورد استفاده در آزمایش

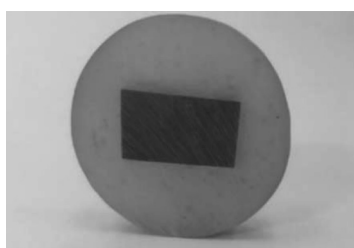
نمونه شیلی که در این تحقیق استفاده شده است شیل میان لایه‌ای سازند آسماری هست که



شکل ۷ plug شیلی بیرون آورده شده از قالب



شکل ۶ plug شیلی ساخته شده با مکعب مستطیل



شکل ۸ قرص شیلی

جدول ۴ XRD نمونه شیل مورد استفاده

X-Ray Diffraction	wt%
Calcite	12%
Quartz	18%
Dolomite	10%
Muscovite - illite	46%
Chlorite	5%
Pyrite	6%
Other	3%

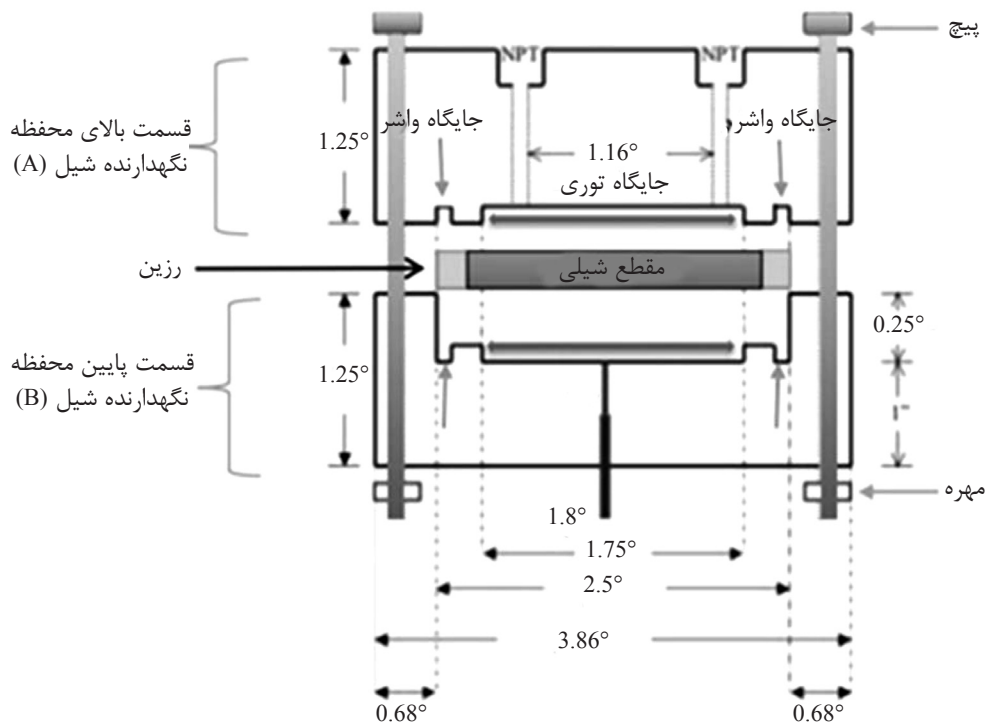
وارد قسمت B شود و در تماس با سطح دیگر شیل قرار گیرد در قسمت A که سیال حفاری در تماس با مقطع شیلی می‌باشد شبیه‌ساز Bore hole بوده و در قسمت B که آب نمک در تماس با سطح دیگر شیل قرار می‌گیرد شبیه‌ساز Formation بوده است در قسمت‌های A و B محفظه نگهدارنده قرص شیلی سنسورهای فشاری دقیقی برای ثبت تغییرات فشار نصب گردیده است تا با اعمال اختلاف فشار بین قسمت A و B دستگاه به نحوی که قسمت A پرفشار و قسمت B کم فشار باشد صاف آب سیال حفاری به درون قرص شیلی نفوذ کرده و باعث افزایش فشار سیال سازندی (آب نمک) شود با بررسی نرخ تغییرات فشار برحسب زمان در قسمت B می‌توان کارایی نانوذرات بکار رفته در سیال حفاری در کنترل نفوذ صاف آب، کاهش فشار منفذی و در نتیجه پایداری شیل را مورد بررسی قرار داد. نمایی از دستگاه تست PPT در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

آزمایش انتقال فشار منفذی با دستگاه PPT

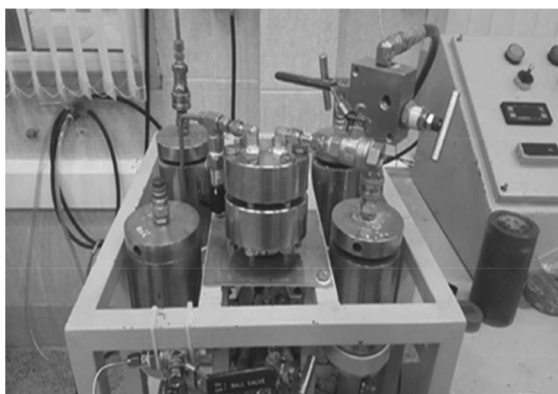
تست PPT یکی از جدیدترین روش‌ها در ارزیابی کارایی سیالات بازدارنده شیل و بررسی اثر نانوذرات در انسداد فیزیکی^۱ منافذ می‌باشد که در این تحقیق از آن استفاده گردیده است.

شرح کار دستگاه تست PPT

دستگاه تست PPT دارای محفظه نگهدارنده قرص شیلی است که دارای دو قسمت بالایی (Part A) و قسمت پایینی (Part B) است که می‌تواند قرص شیلی با قطر ۶۳/۵ mm و ضخامت ۸ mm را در خود جای دهد شکل ۹ قسمت A به محفظه‌ای که حاوی سیال حفاری است متصل شده تا سیال حفاری از طریق پمپ وارد لاین گشته و در تماس با سطح شیل قرار گیرد، قسمت B به محفظه‌ای که حاوی آب نمک با فعالیتی مشابه با فعالیت آب سازند هست متصل است تا آب نمک از طریق فشار اعمال شده توسط ریگلاتور متصل به سیلندر هوا



شکل ۹ شماتیک محفظه نگهدارنده قرص شیلی



شکل ۱۰ دستگاه انتقال فشار منفذی

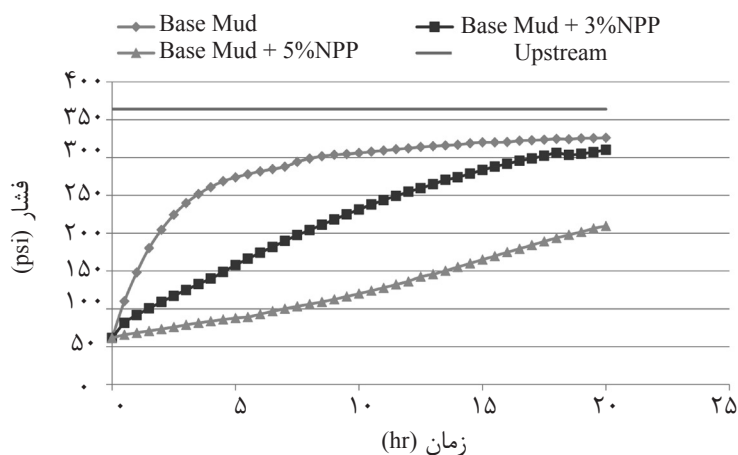
شده و سپس تغییرات فشار را نسبت به زمان برای هر سه گل ساخته شده در پایین دست طی ۲۰ hr ثبت گردید تا شرایط تست یکسان و قابل مقایسه باشد سپس نتایج هر ۳ تست بر روی شکل ۱۱ رسم گردید. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود با اضافه کردن نانوذرات در غلظت ۳٪ میزان نفوذ سیال به درون شیل در ابتدای آزمایش کمتر از گل پایه بوده زیرا نانوذرات با مسدود سازی گلوگاه‌های منفذی مانع نفوذ سریع سیال به درون شیل شده به همین دلیل نرخ انتقال فشار در طول انجام آزمایش به کندی صورت گرفته و شیب نمودار گل حاوی نانوذرات در غلظت ۳٪ به آهستگی شروع به افزایش کرده است در حالی‌که در گل پایه در همان ابتدای آزمایش سیال به درون شیل نفوذ کرده و به سرعت باعث افزایش فشار منفذی شیل شده است.

اشباع نمونه‌های شیلی ساخته شده با آب نمک

در ابتدا آب نمک ۱۱٪ وزنی - حجمی با نمک NaCl ساخته و جهت استفاده به جای آب سازند از آن استفاده گردید در مرحله بعد نمونه‌های شیلی ساخته شده را با آب نمک ساخته شده توسط دستگاه PPT اشباع گردید تا مدت زمان انجام تست در هنگام استفاده از سیال حفاری کاهش یابد.

تست PPT با گل پایه، گل حاوی نانوذرات ۳ و ۵٪

برای انجام هر تست یک نمونه شیلی اشباع‌شده را درون دستگاه قرار می‌دهیم سپس گل مورد نظر را درون محفظه بالادستی متصل به قسمت A ریخته و پس از آن آب نمک ۱۱٪ با فعالیتی مشابه با آب سازندی را درون محفظه پایین دستی متصل به قسمت B ریخته در ادامه پمپ بالادستی را روشن کرده تا به فشار ۳۶۵ psi برسد در همین حین به وسیله ریگلاتور ۶۰ psi فشار در پایین دستی اعمال



شکل ۱۱ نتایج تست انتقال فشار منفذی برای گل پایه، گل حاوی ۳ و ۵٪ نانوذرات سنتز شده

نانوذرات سنتز شده به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\frac{305 - 40}{305} - \frac{305 - 55}{305} \times 100 = 5.6\% \quad (۲)$$

در ادامه میزان کاهش نرخ نفوذ سیال به درون شیل مورد آزمایش با استفاده از غلظت ۰.۵٪ نانوذرات سنتز شده به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\frac{305 - 40}{305} - \frac{305 - 156}{305} \times 100 = 43.7\% \quad (۳)$$

عدد ۰.۵/۶٪ و ۰.۴۳/۷٪ به دست آمده به این مفهوم است که در صورت اضافه کردن نانوذرات در غلظت ۰.۵٪ و ۰.۳٪ به گل پایه به میزان ۰.۵/۶٪ و ۰.۴۳/۷٪ از فشار منفذی شیل کاهش می یابد.

تجزیه تحلیل داده ها

با انتخاب RH به عنوان پیش ماده و استفاده از روش تخریب حرارتی توانستیم به نانوذرات SiO₂ با درصد خلوص ۹۷/۷٪ دست پیدا کنیم (جدول ۲) که با اضافه کردن این نانوذرات به گل پایه باعث بهبود خواص رئولوژی گل حفاری پایه شدیم و با افزایش غلظت نانوذرات از ۳ به ۰.۵٪ این خواص در هر دو شرایط AHR و BHR افزایش می یابد (جدول ۳).

با افزایش غلظت نانو ذرات به ۰.۵٪ منافذ گلوگاهی بیشتری در شیل مسدود گشته و نفوذ سیال به درون شیل به شدت کاهش یافته و کاهش چشمگیری در نرخ انتقال فشار در طول آزمایش نسبت به گل پایه و گل حاوی نانو ذرات با غلظت ۰.۳٪ مشاهده می شود.

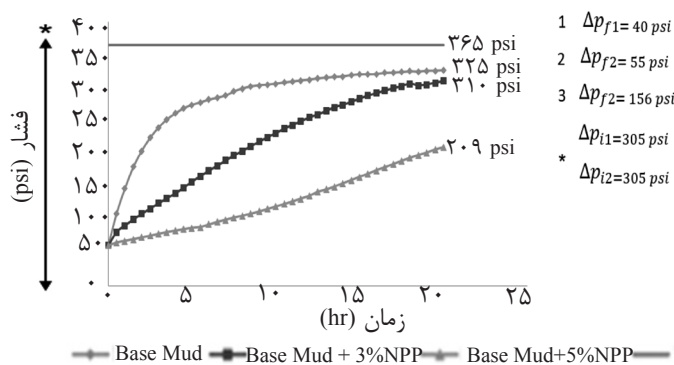
اثر نانوذرات سنتز شده در کاهش فشار منفذی شیل

با استفاده از رابطه β و نتایج به دست آمده از تست انتقال فشار منفذی، قادر به مقایسه نرخ کاهش فشار منفذی نانوذرات استفاده شده در دو غلظت ۰.۳ و ۰.۵٪ نسبت به گل بدون نانوذرات و تفاوت آنها در مسدود سازی منافذ شیل خواهیم بود.

$$\beta = \frac{\frac{\Delta p_{i1} - \Delta p_{f1}}{\Delta p_{i1}} - \frac{\Delta p_{i2} - \Delta p_{f2}}{\Delta p_{i2}}}{\Delta p_{i1}} \times 100 \quad (۱)$$

ΔP_{i1} اختلاف فشار هیدرولیکی اولیه در تست اول
 ΔP_{f1} اختلاف فشار هیدرولیکی پایانی در تست اول
 ΔP_{i2} اختلاف فشار هیدرولیکی اولیه در تست دوم
 ΔP_{f2} اختلاف فشار هیدرولیکی پایانی در تست دوم
 β مقایسه کاهش نرخ نفوذ سیال در دو تست انجام گرفته

حال با استفاده از اختلاف فشارهای به دست آمده از شکل ۱۲ و رابطه ۱ میزان کاهش نرخ نفوذ سیال به درون شیل مورد آزمایش با استفاده از غلظت ۰.۳٪



شکل ۱۲ مشخص کردن اختلاف فشارها در تست PPT برای گل پایه، گل حاوی ۰.۳ و ۰.۵٪ نانوذرات

1. Initial Hydraulic Differential Pressure in Test 1
2. Final Hydraulic Differential Pressure in Test 1
- 3 - Initial Hydraulic Differential Pressure in Test 2
4. Final Hydraulic Differential Pressure in Test 2
5. Comparative Reduction in Fluid Invasion in Two Tests

حفاری پایه آبی بسیار کارآمد بوده و باعث افزایش پایداری و خواص رئولوژی سیال حفاری نظیر افزایش ویسکوزیته در محدوده مناسب و کاهش افت صافاب می‌شود.

استفاده از نانوذرات SiO_2 سنتز شده از RH در سیالات حفاری پایه آبی باعث مسدودسازی فیزیکی منافذ گلوگاهی شیل شده که این عامل از نفوذ سیال به درون شیل و افزایش فشار منفذی شیل‌های دیواره چاه جلوگیری کرده و باعث افزایش پایداری دیواره چاه در هنگام حفاری سازندهای شیلی می‌شود. نتایج تست PPT نشان داده که استفاده از غلظت ۳٪ نانوذرات SiO_2 سنتز شده باعث کاهش ۵/۶٪ فشار منفذی در مقایسه با گل پایه و استفاده از غلظت ۵٪ نانوذرات سنتز شده باعث کاهش ۴۳/۷٪ فشار منفذی در نمونه شیلی می‌باشد.

شیل میان لایه‌ای سازند آسماری که در این پژوهش استفاده گردیده حاوی ۵۱٪ رس که شامل ایلیت و کلرایت بوده (جدول ۴) که این رس‌ها جزء گروه رس‌های ریزشی مشکل‌ساز می‌باشند [۱۳] که با بهره‌گیری از غلظت ۵٪ نانوذرات سلیکا سنتز شده از RH توانستیم با مسدود سازی منافذ شیلی به میزان ۴۳/۷٪ از افزایش فشار منفذی شیل جلوگیری کنیم.

نتیجه گیری

با استفاده از یک پسماند صنعت کشاورزی به نام سبوس برنج (RH) توانستیم نانوذرات سیلیکا آمورف با درصد خلوص ۹۷/۷٪ دست پیدا کنیم که این مسئله می‌تواند به‌عنوان راه حلی برای مشکلات دفن سبوس برنج و آلودگی‌های ناشی از آن باشد. استفاده از نانوذرات آمورف سنتز شده از RH در سیال

مراجع

- [1]. Mitchell J. K., "Fundamentals of Soil Behavior," 3rd ed., Wiley Interscience., 1993.
- [2]. Amanullah M. D. and Al-Arfaj M., "Preliminary test result of Nano-base drilling fluids for oil and gas field application," SPE/LADC 139534, 2011.
- [3]. Chenevert M. E., "Shale control with balanced activity oil muds," JPT Trans AIME, Vol. 249, pp 1309-1316, 1970.
- [4]. Oort E. V., "On the physical and chemical stability of shales," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 38, pp. 213-235. 2003.
- [5]. Suri A. and Sharma M. M., "Strategies for sizing Particles in drilling and completion fluids," SPE Journal., Vol. 9, No.1, pp. 13-23, 2004.
- [6]. Riley M., Stamatakis E., Young S., Hoelsher K. P., Stefano G. D., Ji L., Guo Q. and Friedheim J., "Wellbore stability in unconventional shale -the design of a nano-particle fluid," SPE 153729, 2012.
- [7]. Sensoy T., Chenevert M. E. and Sharma M., "Minimizing water invasion in shale using nanoparticles," SPE, 124429, 2009.
- [8]. Soares L. W. O., Braga R. M., Freitas J. C. O., Ventura R. A., Pereira D. S. S. and Melo D. M. A., "The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 131, pp. 80-85. 2015.
- [9]. Zong T. and Liou H., "Preparation and characterization of Nano-structured silica from rice husk," Materials Science and Engineering A, Vol. 364, pp. 313-323, 2004.

- [10]. Della V. P., Kuhn I. and Hotza D., "*Rice husk ash as an alternate source for active silica production,*" Materials Letters., Vol.57, pp. 818–821, 2002.
- [11]. Kyung H., "*Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant,*" Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews., Vol. 53, pp.1468–1485, 2016.
- [12]. M. D R., Criado A. J.M., "*Preparation of silica from rice husks,*" Journal of the American Ceramic Society., Vol. 79, pp. 2012–2016, 1996.
- [13]. Obrien D. E. and Chenevert M. E., "*Stabilizing sensitive shales whit inhibited potassium-base drilling fluid,*"- JPT. Vol.25, pp. 1089-1100, 1973.