

مدل سازی کشش بین سطحی سیستم آب شور / نفت خام / سورفکتانت آنیونی با روش برنامه ریزی ژنتیک

دانیال ابوعلی، شاهرخ شاه حسینی*، محمدامین ثباتی و مهدی عصاره
دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۷

چکیده

مواد فعال سطحی به عنوان مهم ترین ترکیبات شیمیایی در فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی، می توانند با کاهش کشش بین سطحی میان محلول آبی تزریقی و نفت مخزن، ضمن تغییر ترشوندگی محیط متخلخل، مقادیر قابل توجهی از نفت باقی مانده در مخزن را که به صورت پراکنده درون حفره ها و گلوگاه ها به دام افتاده اند، آزاد کنند و به سمت چاه تولیدی هدایت نمایند. با توجه به نقش مواد فعال سطحی، لازم است روش هایی برای پیش بینی عملکرد آن ها در فرآیند ازدیاد برداشت ارائه شود. در پروژه ی حاضر، مجموعه ای از دو مدل ریاضی داده محور برای تخمین کشش بین سطحی سیستم آب شور / نفت خام / سورفکتانت آنیونی ساخته شده اند که در تولید آن ها از ۵۹۸ داده تجربی استفاده شده است. برای ایجاد همبستگی میان متغیرهای مستقل و تابع هدف، از روش برنامه ریزی ژنتیک به عنوان یکی از قوی ترین ابزارهای مدل سازی بهره گرفته شده است. مجدور ضریب همبستگی (R^2) روابط ایجاد شده برابر با ۰/۹۴۶ و ۰/۹۳۸۷ و جذر میانگین مربعات خطا (RMSD) برای این روابط، برابر با ۳/۴۴۳۹ mN/m و ۳/۳۲۶۱ mN/m است. سادگی و تخمین های مناسب، از ویژگی های روابط تولید شده است.

کلمات کلیدی: کشش بین سطحی، سورفکتانت آنیونی، نفت خام، آب شور، مدل ریاضی.

مقدمه

مواد فعال سطحی به عنوان اصلی ترین مواد در ازدیاد برداشت شیمیایی شناخته شده و نقش کلیدی آن ها، کاهش اشباع نفت باقی مانده در منافذ ریز مخزن از طریق کاهش کشش بین سطحی (IFT)^۱ میان محلول آبی تزریقی و نفت خام موجود است که به جابه جایی میکروسکوپی نفت از منافذ مخزن به چاه تولیدی می انجامد [۱].

ازدیاد برداشت شیمیایی به عنوان یکی از روش های ازدیاد برداشت نفت در نظر گرفته شده که در آن، از مواد شیمیایی مختلفی شامل مواد فعال سطحی (سورفکتانت)، آلکالاین و پلیمر بهره گرفته می شود.

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2854.2336) shahrokh@iust.ac.ir

دارای هزینه‌های قابل‌توجهی است. از این رو، لازم است با دقت در انتخاب سورفکتانت مناسب، زمینه سودآور بودن سیلاب‌زنی شیمیایی را مهیا نمود. با توجه به تأثیر ساختار مولکولی و نوع سورفکتانت بر بازده فرآیند سیلاب‌زنی، یافتن روش‌هایی که بتوانند تخمین مناسبی از تأثیر سورفکتانت‌های گوناگون را ارائه نمایند، ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های کنونی غالباً مبتنی بر نمونه‌گیری‌های آزمایشگاهی هستند. روش‌های آزمایشگاهی و تجربی جزء دقیق‌ترین روش‌ها برای تعیین سورفکتانت مناسب در فرآیند ازدیاد برداشت به شمار می‌روند. هرچند، عموماً وقت‌گیر و پرهزینه هستند. در کنار این روش‌ها می‌توان از تکنیک‌های مختلف مدل‌سازی برای تخمین و انتخاب بهترین شرایط برای اجرای فرآیند بهره‌برد.

با توجه به تأثیر مستقیم سورفکتانت بر کشش بین‌سطحی، عموماً مدل‌سازی همین پارامتر برای بیان تأثیر سورفکتانت بر فرآیند ازدیاد برداشت مورد بررسی قرار می‌گیرد. در میان انواع سورفکتانت‌ها، نوع غیریونی و آنیونی به دلیل استفاده‌های بیشتر در ازدیاد برداشت شیمیایی، بیشتر مورد توجه هستند. سورفکتانت‌های آنیونی بیشترین استفاده را در ازدیاد برداشت نفت دارند. چرا که به مقدار بسیار کمی روی ماسه جذب می‌شوند. همچنین سورفکتانت‌های غیر یونی غالباً در ازدیاد برداشت نفت به‌عنوان سورفکتانت‌های غیر اصلی و همراه با سورفکتانت‌های دیگر به کار می‌روند تا رفتار فازی سیستم را بهبود دهند [۱].

متغیرهای موثر بر کشش بین‌سطحی سیستم آب‌شور_نفت خام_سورفکتانت

محققان متعددی تاکنون تأثیر عوامل مختلفی را بر کشش بین‌سطحی سیستم آب‌شور_نفت خام_سورفکتانت، به‌طور تجربی در آزمایشگاه بررسی کرده‌اند.

ازدیاد برداشت شیمیایی با سورفکتانت به‌صورت تزریق یک محلول آبی حاوی غلظت معینی از سورفکتانت و بعضی نمک‌های محلول (مانند NaCl , CaCl_2) (غیره) است که با دبی معینی با توجه به شرایط مخزن صورت می‌گیرد. از این فرآیند با نام سیلاب‌زنی با سورفکتانت یاد می‌شود [۱] و [۲]. با افزایش نیروهای ویسکوز و یا کاهش نیروهای موئینگی بر قطرات نفت در منافذ مخزن، اشباع نفت باقی‌مانده کاهش بیشتری پیدا می‌کند. برای بررسی این دو نیروی مهم، کمیتی بدون بعد به نام عدد موئینگی وجود دارد که به‌صورت نسبت نیروهای ویسکوز به نیروهای موئینگی تعریف می‌شود [۱]:

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} \quad (1)$$

که v و μ به ترتیب ویسکوزیته فاز جابه‌جاکننده (سیلاب تزریقی)، سرعت سیال در حفره و کشش بین‌سطحی فازهای جابه‌جاکننده و جابه‌جاشونده (نفت مخزن) است. θ زاویه بین سیال با دانسیته‌ی بالاتر (محلول آبی) و سطح سنگ و N_c عدد موئینگی است. در صورت افزایش عدد موئینگی، می‌توان به تولید بیشتر نفت خام دست یافت. با توجه به رابطه ۱، با کاهش کشش بین‌سطحی میان سیال تزریقی و نفت خام، عدد موئینگی افزایش می‌یابد. افزودن سورفکتانت به سیال تزریقی می‌تواند باعث کاهش کشش بین‌سطحی و افزایش عدد موئینگی شود [۱]. مواد فعال‌سطحی دارای تنوع بسیاری از نظر ساختار مولکولی هستند و در نتیجه، دارای عملکردهای متفاوتی در فرآیند سیلاب‌زنی شیمیایی هستند. اهمیت این تنوع تا جایی است که گاهی استفاده از یک نوع سورفکتانت می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی در کاهش اشباع نفت باقی‌مانده بگذارد؛ درحالی‌که استفاده از نوع دیگری از سورفکتانت، تأثیر چندانی بر بازیافت نفت نداشته باشد. مواد فعال‌سطحی و سایر مواد شیمیایی در فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی، به‌عنوان افزودنی‌های سیال تزریقی به شمار می‌روند و تأمین این افزودنی‌ها

از نظر مقدار بزرگ‌تر باشد. این مدل ساده‌ترین رابطه IFT است و دقت بسیار کمی دارد و غالباً برای ایجاد حدس اولیه به کار گرفته می‌شود. گیریفالکو و گود تأثیر انرژی آزاد پیوستگی دو فاز و نیز انرژی آزاد چسبیدگی را با کشش‌های سطحی ادغام کردند و رابطه زیر را ارائه دادند [۲۵]:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 2\Phi\sqrt{\sigma_A\sigma_B} \quad (۳)$$

ثابت Φ به صورت زیر تعریف شده است:

$$\Phi = -\frac{\Delta G_{AB}^a}{\sqrt{\Delta G_A^c \Delta G_B^c}} \quad (۴)$$

ΔG_{AB}^a انرژی آزاد چسبیدگی برای سطح بین دو فاز A و B است و ΔG_A^c و ΔG_B^c انرژی‌های آزاد پیوستگی فازهای A و B هستند. Φ برای بسیاری از سیستم‌های مایع-مایع عددی بین ۰/۵ و ۱/۲ است. مارمر و والال براساس پژوهش‌های تئوری ترمودینامیکی و داده‌های تجربی به یک مدل تجربی دست یافتند [۲۶]:

$$\frac{\cosh\left(\frac{\sigma_A}{42.121}\right)\sigma_A^{0.06116} - \cosh\left(\frac{\sigma_B}{42.121}\right)\sigma_B^{0.06116}}{\cosh\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B - 0.83755\sigma_A^{0.94965}\sigma_B^{0.05035}}{42.121}\right)(\sigma_A + \sigma_B - 0.83755\sigma_A^{0.94965}\sigma_B^{0.05035})^{-0.93884}} \quad (۵)$$

در مدل مارمر و والال، تنها از کشش‌های سطحی فازها استفاده شده است [۲۶] و متغیرهایی نظیر ثوابت موجود در رابطه قبل [۲۵] در آن وجود ندارد. هرچند، دقت آن به مراتب بالاتر از مدل گیریفالکو و گود است. در گروه مدل‌سازی کشش بین‌سطحی از روی روابط تئوری ترمودینامیک، مشهورترین و پراستفاده‌ترین روش توسط گییس ارائه شده است. اگر یک سیستم دوفازی شامل دو فاز غیرمزوج α و β در نظر گرفته شود که دارای فصل مشترک باشند، مول‌های ماده i در کل سیستم شامل فازهای α و β و فصل مشترک پراکنده می‌شود و غلظت تعادلی آن در دو فاز اصلی، به ترتیب C_1^α و C_1^β خواهد شد [۲۷]. تعداد مول‌های ماده i در فصل مشترک برابر می‌شود با:

مرادی و همکاران در نمونه‌ای از کار آزمایشگاهی، تأثیر سه عامل دما، نوع هیدروکربن و شوری محلول آبی را در کنار غلظت سورفکتانت بر کشش بین‌سطحی سیستم محلول آبی هیدروکربن سدیم دودسیل سولفات^۱ (SDS) بررسی کردند [۳]. دونگ و همکارانش کشش بین‌سطحی را برای نمونه‌های مختلفی از نفت خام و آب‌شور مخزن برینتل^۲ واقع در آلبرتای کانادا اندازه‌گیری کردند [۴]. برا همکاران نیز برای نمونه‌ای از نفت خام مخزن احمدآباد در هند برای شوری‌های مختلف NaCl در دمای ۳۱۳ K، تأثیر سورفکتانت‌های مختلف شامل SDS، هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید^۳ (HTAB) و سه نمونه سورفکتانت تریجتول^۴ را بر کشش بین‌سطحی اندازه‌گیری نمودند [۵]. نمونه‌های متعددی از کارهای آزمایشگاهی دیگر [۶-۲۳] تأثیر عوامل مختلف را بر کشش بین‌سطحی بررسی کرده‌اند. با مطالعه پژوهش‌های صورت گرفته، متغیرهای تأثیرگذار بر کشش بین‌سطحی سیستم محلول آبی-نفت خام-سورفکتانت را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی نمود.

مروری بر مدل‌های کشش بین‌سطحی سیستم محلول آبی-نفت خام-سورفکتانت

تاکنون روش‌های متعددی برای تخمین IFT در شرایط پایدار ارائه شده است که به‌طور کلی می‌توان آنها را به سه دسته شامل مدل‌سازی IFT براساس داده‌های کشش‌های بین‌سطحی دو فاز غیرمزوج، مدل‌سازی براساس روابط تئوری ترمودینامیک و مدل‌سازی براساس اختلاف دانسیته فازها تقسیم نمود. در گروه مدل‌سازی براساس کشش‌های سطحی فازها، ساده‌ترین مدل توسط آنتونوف ارائه شد که به صورت اختلاف کشش سطحی دو مایع هست [۲۴]:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B \quad (۲)$$

σ_{AB} کشش بین‌سطحی است و σ_A و σ_B به ترتیب، کشش سطحی مایع‌های A و B هستند؛ در صورتی که هر دو نسبت به یکدیگر اشباع شده باشند و σ_A

1. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

2. Brintnell

3. Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

4. Tergitol

غلظت سورفکتانت در سیستم کم (کمتر از ۰/۰۱ مولار) باشد، فعالیت فازهای اصلی ($a_i = x_i \gamma_i$) و نیز ضریب فعالیت سورفکتانت، ثابت در نظر گرفته می‌شوند و غلظت مولار سورفکتانت به جای کسر مولی در فرمول قرار می‌گیرد [۲]:

(۱۳)

$$d\sigma = -RT \Gamma_3 d\ln(x_3 \gamma_3) \approx -RT \Gamma_3 d\ln(C_3)$$

این فرم از معادله گیبس، صورت رایجی است که برای سیستم‌های حاوی سورفکتانت غیر یونی به کار می‌رود [۲]. اگر سورفکتانت مورد استفاده، یونی باشد، رابطه ۱۳ به صورت زیر خواهد شد:

$$d\sigma = -nRT \Gamma_3 d\ln(C_3) \quad (14)$$

که n عدد جزء حل شده (سورفکتانت) در محلول است که غلظت سطحی آن با تغییر غلظت در بالک، دچار تغییر می‌شود. برای محلول‌های حاوی سورفکتانت یونی که مولکول سورفکتانت به طور کامل تفکیک می‌شود، محلول الکترولیت حاصل، شامل یون‌های A^+ و B^- حاصل از تفکیک خواهد بود و عدد n به صورت زیر در می‌آید [۲]:

(۱۵)

$$d\sigma = -RT (\Gamma_{A^+} d\ln(C_{A^+}) + \Gamma_{B^-} d\ln(C_{B^-})) = -2RT \Gamma_3 d\ln(C_3)$$

بنابراین عدد n برابر با ۲ خواهد شد.

برای حالتی که سورفکتانت یونی رقیق با شرایط تفکیک کامل در حضور یک مقدار اندکی از NaCl قرار گیرد، معادله به صورت زیر خواهد بود [۲]:

$$d\sigma = -\left(1 + \frac{C_3}{C_3 + C_{NaCl}}\right) RT \Gamma_3 d\ln(C_3) \quad (16)$$

با استفاده از روابط به دست آمده می‌توان رابطه‌ای برای غلظت سطحی، به صورت رابطه ۱۷ به دست آورد [۲]:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(C_i)} \right)_T \quad (17)$$

رابطه ۱۷ نشان می‌دهد که با استفاده از شیب نمودار داده‌های تجربی کشش بین سطحی بر حسب $\ln(C)$ می‌توان غلظت سطحی را حساب کرد. در نهایت با استفاده از غلظت سطحی به دست آمده، می‌توان سطح مولکولی سورفکتانت را در فصل مشترک محاسبه کرد:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta \quad (6)$$

n_i^σ ، V^α و V^β به ترتیب، تعداد مول‌های ماده i در فصل مشترک، حجم فاز α و حجم فاز β هستند. اگر مساحت فصل مشترک برابر با A باشد و فصل مشترک تک لایه در نظر گرفته شود، آنگاه غلظت سطحی به صورت زیر به دست می‌آید [۲]:

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (7)$$

در صورتی که مواد فعال سطحی در سیستم موجود باشد، تمایل آن‌ها به تجمع در فصل مشترک خواهد بود. برای سیستم سه جزئی شامل آب، هیدروکربن و سورفکتانت، رابطه ۸ برای هر جز از سیستم وجود دارد [۲]:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i + A d\sigma = 0 \quad (8)$$

σ کشش بین سطحی دو فاز و μ_i پتانسیل شیمیایی هر جزء است. این رابطه می‌تواند به صورت دیگری بازنویسی شود:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

رابطه ۹ به معادله جذب گیبس معروف است [۲]. این معادله، رابطه‌ای پایه‌ای برای جذب روی فصل مشترک تک لایه است. در شرایط تعادل برای هر جز در هر یک از فازهای اصلی، رابطه ترمودینامیکی زیر موجود است [۲۸]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (10)$$

که μ_i^0 ، μ_i و γ_i به ترتیب پتانسیل شیمیایی جزء i در فاز چند جزئی، پتانسیل شیمیایی جزء i در حالت پایه (خالص) و ضریب فعالیت جزء i در فاز است. x_i نیز کسر مولی جزء i در فاز مایع است. با استفاده از روابط (۹ و ۱۰) می‌توان معادله جذب گیبس را به صورت زیر نوشت:

$$d\sigma = -RT \sum_i \Gamma_i d\ln(x_i \gamma_i) \quad (11)$$

که برای سیستم سه جزئی موردنظر (آب + سورفکتانت + روغن)، این رابطه به صورت زیر خواهد شد:

$$d\sigma = -RT (\Gamma_\alpha d\ln(x_\alpha \gamma_\alpha) + \Gamma_\beta d\ln(x_\beta \gamma_\beta) + \Gamma_3 d\ln(x_3 \gamma_3)) \quad (12)$$

جزء شماره ۳ همان سورفکتانت است. در صورتی که

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_m C_i}{C_i + a_m^s} \quad (19)$$

با استفاده از رابطه ۱۹ و روابط دیفرانسیلی قبلی، می‌توان کشش بین‌سطحی را در حضور سورفکتانت محاسبه نمود.

$$\sigma_0 - \sigma = RT \Gamma_m \ln \left(1 + \frac{C_i}{a_m^s} \right) \quad (20)$$

σ_0 کشش بین‌سطحی میان دو فاز اصلی بدون حضور سورفکتانت است. a_m^s ثابت معادله (سطح مولی کمینه) است. روش گیبس تخمین‌های قابل قبولی ارائه می‌دهد و بیشتر از روش‌های قبلی مورد استفاده است. هرچند در موارد متعددی به ویژه برای تخمین IFT برای مقادیر بزرگ‌تر از CMC انحرافات قابل ملاحظه‌ای دارد. علاوه بر روش‌های معرفی شده، پاره‌ای از مدل‌ها برای تخمین IFT براساس اختلاف دانسیته فازها پیشنهاد شده‌اند که تاکنون، فقط برای سیستم آب شور/ هیدروکربن‌های خالص و بدون حضور سورفکتانت ارائه شده‌اند [۲۹-۳۲]. در این مدل‌ها، متغیرهای به‌کار رفته شامل اختلاف دانسیته فازها ($\Delta\rho$)، دما (T)، دمای بحرانی هیدروکربن خالص (TC) و فشار (P) است. در جدیدترین مدل‌سازی‌های صورت گرفته در این گروه، جهانگیری میبیدی و همکاران [۳۱ و ۳۲] از یکی از روش‌های شبکه عصبی و رستمی و همکاران از روش برنامه‌ریزی ژنتیک در مدل‌سازی بهره گرفتند. این روش‌ها تخمین‌های با دقت بالایی را برای IFT سیستم هیدروکربن خالص/ آب شور ایجاد می‌کنند. هرچند، در این مدل‌سازی‌ها، حضور سورفکتانت مورد توجه و بررسی قرار نگرفته است. همچنین به‌دلیل استفاده از هیدروکربن‌های خاص، تخمین سیستم‌های آب شور/ نفت خام با انحرافات قابل توجهی مواجه هستند.

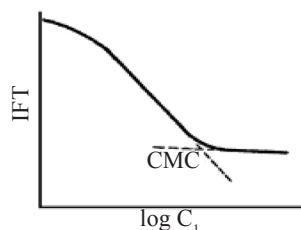
در پروژه حاضر، روش جدیدی برای تخمین IFT در حضور سورفکتانت پیشنهاد شده که بر مبنای برنامه‌ریزی ژنتیک تولید شده است و برای گروهی از سورفکتانت‌های آنیونی کاربرد دارد.

1. Critical Micelle Concentration
2. Langmuir

$$a_i^s = \frac{10^{16}}{N_{avogadro} \Gamma_i} \quad (18)$$

$N_{avogadro}$ عدد آووگادرو است که برابر 6.022×10^{23} می‌باشد. لازم به ذکر است که واحد a_i^s برابر آنگستروم مربع است.

با رسم نمودار IFT برحسب لگاریتم غلظت سورفکتانت، مشاهده می‌شود که در غلظت بحرانی تشکیل مایسل (CMC)، مقدار IFT تقریباً ثابت می‌شود. نمونه‌ای از این نمودار در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ نمودار کشش بین‌سطحی برحسب لگاریتم غلظت سورفکتانت [۲]

برای غلظت CMC و کمتر از آن، مقدار شیب نمودار افت شدیدی می‌کند و پس از CMC، با تقریب خوبی ثابت در نظر گرفته می‌شود. این امر نشان می‌دهد که در غلظت CMC، غلظت سطحی به بیشترین مقدار خود رسیده و بدین ترتیب سطح مشترک از مولکول‌های سورفکتانت اشباع می‌شود. غلظت سطحی اشباع با $m\Gamma$ مشخص شده است. سطح مولکولی در غلظت سطحی بیشینه، کوچک‌ترین سطح خواهد بود که با a_m^s نشان داده می‌شود.

در مراجع متعددی، داده‌های غلظت سطحی بیشینه و سطح مولکولی در غلظت بیشینه، در شرایط مختلف و برای سورفکتانت‌های گوناگون عرضه شده است. برای استفاده از این داده‌ها، نیاز به روابطی است که ارتباط میان غلظت سطحی بیشینه را با غلظت سطحی در حالت عادی بیان کند. معادله جذب لانگمویر^۲ می‌تواند برای جذب اجزا روی فصل مشترک مورد استفاده قرار گیرد [۲]:

استفاده قرار گرفته‌اند.

روش برنامه‌ریزی ژنتیک

برنامه‌ریزی ژنتیک (GP) یک روش جستجوی مبتنی بر کدگذاری رایانه‌ای است و یک ابزار قدرتمند برای یافتن راه‌حل تقریبی برای مسائل بهینه‌سازی و مدل‌سازی محسوب می‌شود. این برنامه‌ریزی نوعی از الگوریتم‌های تکاملی است که برای اولین بار توسط جان هالند معرفی شد. در این روش، از پدیده‌های ژنتیکی وراثت و جهش الگو گرفته شده؛ بدین معنی که یک جمعیت اولیه تولید می‌شود و پس از آن، برای ایجاد نسل بعدی، تنها گونه‌هایی از جمعیت اولیه ادامه نسل می‌دهند که بهترین خصوصیات را داشته باشند [۳۳].

در برنامه‌ریزی ژنتیک ابتدا به‌طور تصادفی یا الگوریتمیک، چندین جواب برای مسئله تولید می‌شود. این مجموعه جواب‌ها، جمعیت اولیه و هر جواب، یک کروموزوم نامیده می‌شود. سپس با استفاده از عملگرهای الگوریتم برنامه‌ریزی ژنتیک، کروموزوم‌های بهتر (نزدیک‌تر به جواب) انتخاب می‌شوند و این کروموزوم‌ها با هم ترکیب شده تا جهشی در آن‌ها ایجاد شود. بدین ترتیب، جمعیت جدیدی از ترکیب و جهش در کروموزوم‌های اولیه حاصل می‌شود [۳۳-۳۵]. کروموزوم‌ها خود از تعدادی رابطه کوچک‌تر تشکیل می‌شوند که اصطلاحاً به آن‌ها "ژن" گفته می‌شود.

هدف اصلی این مطالعه، ارائه مدلی جدید براساس متغیرهای پایه‌ای موثر بر IFT (اشاره شده در جدول ۱) بوده که تخمین‌های قابل قبولی به‌دست دهد.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری داده‌های تجربی

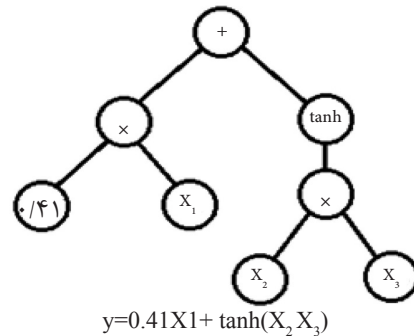
برای مدل‌سازی کشش بین‌سطحی میان نفت خام و محلول آبی در حضور سورفکتانت، ۵۹۸ داده تجربی از مقالات و منابع مختلف [۱۱-۲۳] جمع‌آوری شد. به منظور افزایش قدرت تخمین و دست‌یابی به‌دقت بالاتر، کل داده‌ها به دو دسته کلی شامل داده‌های با غلظت بحرانی (CMC) کمتر از ۱ mmol/L و داده‌های با غلظت بحرانی بیشتر از ۱ mmol/L تقسیم شدند و هر کدام از دسته‌ها برای تولید یک مدل استفاده شد. برای تولید هر مدل، از میان داده‌های مربوط به آن، ۷۰٪ داده‌ها به‌صورت تصادفی جدا و برای ساخت مدل به الگوریتم برنامه‌ریزی ژنتیک داده شد. به این داده‌ها، اصطلاحاً داده‌های آموزش مدل^۱ گفته می‌شود. داده‌های باقی‌مانده (۳۰٪ کل داده‌ها) به‌صورت تصادفی به دو گروه با تعداد مساوی (هر کدام ۱۵٪) شامل داده‌های اعتبارسنجی خارجی^۲ و داده‌های تست مدل^۳ تقسیم شدند. داده‌های اعتبارسنجی خارجی برای اصلاح و افزایش دقت مدل و داده‌های تست برای آزمودن میزان دقت و قدرت تخمین مدل تولید شده مورد

جدول ۱ متغیرهای تاثیرگذار بر کشش بین‌سطحی سیستم محلول آبی-نفت خام-سورفکتانت

پارامترهای محیطی	پارامترهای محلول آبی	پارامترهای نفت خام (هیدروکربن)
دما	pH	گراویته مخصوص
فشار	میزان شوری موجود در آب	عدد اسیدی (برحسب میلی‌گرم KOH بر گرم نمونه نفتی)
	مقدار (غلظت) سورفکتانت موجود	ترکیب اجزای نفت خام (آنالیز SARA یا غیره)
	ساختار شیمیایی سورفکتانت موجود	

1. Training Data Set
2. External Validation Dataset
3. Test Dataset

در واقع، کروموزوم‌ها با جمع جبری وزن‌دار ژن‌ها تشکیل می‌شوند. ژن‌ها به صورت ساختارهایی درختی هستند که هر درخت متشکل از تعدادی متغیر ورودی (متغیرهای مستقل مدل) به همراه تعدادی عملگر ریاضی است. شماتیکی از ساختار درختی ژن در شکل ۲ آورده شده است:



شکل ۲ شماتیک یک ژن دارای عملگرهای +، × و tanh [۳۴]

ارزیابی مدل‌های تولید شده

برای ارزیابی مدل‌های مذکور، از پارامترهای آماری رایج شامل مجذور ضریب همبستگی^۱ (R^2)، ریشه میانگین مجذور مربعات خطا^۲ (RMSD) و میانگین خطای مطلق^۳ (AAD) استفاده شد. این پارامترها

به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{exp.ave}})^2} \quad (21)$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}})^2} \quad (22)$$

$$\text{AAD} = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n |y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}}| \quad (23)$$

مقدار $y^{\text{exp.}}$ ، $y^{\text{exp.ave}}$ و $y^{\text{cal.}}$ به ترتیب مقدار واقعی، مقدار محاسبه شده، میانگین مقادیر واقعی و تعداد داده‌ها در مجموعه قابل بررسی است. مقادیر کوچک‌تر RMSD و AAD نشان دهنده دقت بیشتر هستند و مقدار R^2 حتی الامکان به ۱ نزدیک‌تر باشد. برای ارزیابی بیشتر مدل‌ها، مقایسه با روش تئوری گیبس صورت گرفته است که نتایج آن ارائه می‌شود.

نتیجه و بحث

با پیاده‌سازی برنامه‌ریزی ژنتیک بر روی داده‌های تجربی، دو رابطه برای کشش بین‌سطحی میان نفت خام و آب شور حاوی سورفکتانت آنیونی به دست آمدند که برحسب تفاوت در CMC عبارتند از: الف) برای سورفکتانت‌های با CMC کمتر از ۱ mmol/L:

تعداد جمعیت اولیه، حداکثر تعداد ژن‌های مورد استفاده در مدل‌سازی، حداکثر تعداد نقاط در هر ژن (معیاری برای پیچیدگی ژن)، نوع عملگرهای ریاضی قابل استفاده (+، ×، ÷ و غیره) و همچنین تعداد تولید نسل، توسط کاربر به کد برنامه‌ریزی ژنتیک داده می‌شود. پس از مشخص نمودن کروموزوم‌ها و بررسی انحراف آن‌ها از تابع هدف، بایستی با اعمال جهش، جمعیت بعدی تولید شود. در هر نسل، مناسب‌ترین افراد انتخاب می‌شوند و از میان بهترین افراد نسل اولیه، تکامل به صورت کاملاً تصادفی شروع می‌شود تا به تولید نسل دوم برسد. تولید از روی کروموزوم‌های اولیه با عملگرهای ژنتیکی صورت می‌گیرد که به صورت تغییر کروموزوم‌ها و اتصال آن‌ها به سر یکدیگر است. بدین ترتیب، بخش‌هایی از ژن‌های تشکیل‌دهنده یک کروموزوم با بخش‌هایی از ژن‌های کروموزوم‌های دیگر جابه‌جا می‌شوند تا به ایجاد نسل جدید و کروموزوم‌های جدید بیانجامد [۳۶]. کل فرآیند برای تشکیل نسل‌های بعدی هم تکرار می‌شود تا این که به آخرین مرحله تولید نسل برسد. آن گاه از

1. Square Correlation Coefficient
2. Root-Mean-Square Deviation
3. Average Absolute Deviation

$$IFT_{O-B-AnionSurf(1)} = IFT_{O-B} \ln \left(\frac{1.652 \exp(-2 C_s (M_w + IFT_{O-B})) - 0.7378 \exp(-2 C_s (S_{eq} + IFT_{O-B})) + 1.79 \exp(-\gamma_o T C_s)}{-2.001 \exp(-M_w C_s - \frac{\gamma_o}{IFT_{O-B}}) + 29.4 pH \frac{\exp(-2C_s)}{M_w} - 8082 pH \frac{\exp(-\frac{C_s}{\gamma_o})}{(M_w (M_w + C_s))} + 0.7842 \exp(-TM_w C_s) + 1.018} \right) \quad (24)$$

مقادیر R^2 ، RMSD و AAD نشان دهنده دقت قابل قبول این مدل هستند. در جدول ۴، لیست سورفکتانت‌های استفاده شده در مدل، ارائه شده‌اند. این مدل براساس داده‌های عددی مجموعه آلکان‌های موجود در جدول ۵ تولید شده است: نمودار داده‌های تخمینی برحسب داده‌های واقعی مدل (۲۴) در شکل ۳ نمایش داده شده است:

(ب) برای سورفکتانت‌های با CMC بزرگ‌تر از ۱ mmol/L:

$$IFT_{O-B-AnionSurf(2)} = IFT_{O-B} \ln \left(\frac{0.7419 \exp(-0.0008981 S_{eq} C_s) - 0.6618 \exp(-S_{eq} - \exp(C_s)) + 0.1031 \exp(pH - IFT_{O-B} - TC_s)}{+ 0.2943 \exp(-S_{eq} - C_s) - 0.6116 \tanh(TC_s) - 0.0005594 (pH - \exp(C_s))(T - pH + M_w)} - \frac{3.002 \exp(-IFT_{O-B} - C_s)(IFT_{O-B} + C_s) + 3.859}{(IFT_{O-B} + C_s)} \right) \quad (25)$$

استفاده شده است. در جدول ۶ پارامترهای آماری مدل (۲۵) آورده شده است:

در تولید این مدل از داده‌های ۹ سورفکتانت آنیونی استفاده شده و کشش بین سطحی سیستم آب شور و نفت (بدون حضور سورفکتانت) به عنوان متغیر ورودی در این مدل در نظر گرفته شده است. در جدول ۲ پارامترهای آماری مدل (۲۴) آورده شده است: متغیرهای به کار رفته در این مدل به همراه بازه هر کدام در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به جدول ۲، مدل (۲۴) از مجموع ۲۳۲ داده تجربی تولید شده است و

این مدل برای ۳ سورفکتانت آنیونی تولید شده و از کشش بین سطحی سیستم آب شور و نفت خام (بدون حضور سورفکتانت) به عنوان متغیر ورودی

جدول ۲ پارامترهای آماری مدل (۲۴)

آموزش n=۱۶۲	تست n= ۳۵	اعتبارسنجی خارجی n=۳۵	کل n =۲۳۲
$R^2 = ۰/۹۵۵۹$ آموزش	$R^2 = ۰/۹۱۰۶$ تست	$R^2 = ۰/۹۲۲۸$ اعتبارسنجی خارجی	$R^2 = ۰/۹۴۶$ کل
AAD = ۲/۱۹۷ آموزش	AAD = ۲/۷۰۱ تست	AAD = ۲/۸۴۶ اعتبارسنجی خارجی	AAD = ۲/۳۷۱ کل
RMSD = ۳/۲۱۱ mN/m آموزش	RMSD = ۳/۷۳۵۴ mN/m تست	RMSD = ۴/۱۱۶۱ mN/m اعتبارسنجی خارجی	RMSD = ۳/۴۴۳۹ mN/m کل

جدول ۳ متغیرهای مدل (۲۴) و بازه هر کدام از آن‌ها

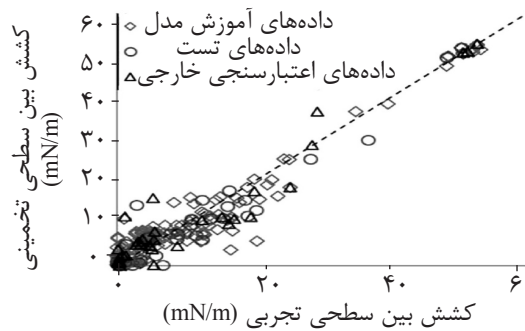
نماد	پارامتر	بازه
$IFT_{O-B-AnionSurf(1)}$	کشش بین سطحی سورفکتانت آنیونی دارای غلظت CMC کمتر از ۱ mmol/L (mN/m)	۰/۰۰۰۶ - ۵۲/۹۸
IFT_{O-B}	کشش بین سطحی آب شور و نفت (mN/m)	۳۹/۴۹۲ - ۵۲/۹۸
γ_o	گراویته مخصوص نفت	۰/۶۸۸۲ - ۰/۸۷۴۳
T	دما (K)	۲۹۳/۱۵ - ۳۳۳/۱۵
pH	پی اچ اولیه (قبل از وارد کردن سورفکتانت)	۷ - ۱۱/۱۳۳
S_{eq}	شوری معادل NaCl (ppm)	۰ - ۵۴۰۵
C_s	غلظت سورفکتانت غیر یونی (mmol/L)	۰ - ۱۴۷/۵۸
M_w	جرم مولی سورفکتانت (بدون یون تماشاگر همراه) (g/mol)	۳۲۱/۵۶ - ۷۶۱/۳

جدول ۴ سورفکتانت‌های استفاده شده برای تولید مدل (۲۴)

نام سورفکتانت	ساختار
۸- فنیل هگزادکان سولفونات (8ϕC16S)	
آئروسول (AOT) OT	
آلکیل بنزن سولفونات Gemini (n=۵)	
آلکیل بنزن سولفونات Gemini (n=۷)	"
آلکیل بنزن سولفونات Gemini (n=۹)	"
آلکیل بنزن سولفونات Gemini (n=۱۱)	"
آلکیل بنزن سولفونات Gemini (n=۱۳)	"
سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)	
سدیم هگزادسیل سولفات	

جدول ۵ انواع نفت مورد استفاده برای تولید مدل (۲۴)

فاز نفتی	گراویته مخصوص	عدد اسیدی
هیپتان	۰/۶۸۸۲	۰
اکتان	۰/۷۰۷	۰
دکان	۰/۷۳۴۲	۰
دودکان	۰/۷۵۲۷	۰
تترادکان	۰/۷۶۳۳	۰
تولوئن	۰/۸۷۴۳	۰



شکل ۳ نمودار داده‌های تخمینی مدل (۲۴) برحسب داده‌های واقعی

جدول ۶ پارامترهای آماری مدل (۲۵)

آموزش $n = 256$	تست $n = 55$	اعتبارسنجی خارجی $n = 55$	کل $n = 366$
R^2 آموزش = 0.9489	R^2 تست = 0.9143	R^2 اعتبارسنجی خارجی = 0.9101	R^2 کل = 0.9387
AAD آموزش = $2/202$	AAD تست = $2/680$	AAD اعتبارسنجی خارجی = $2/825$	AAD کل = $2/368$
RMSD آموزش = $3/0745$ mN/m	RMSD تست = $3/9764$ mN/m	RMSD اعتبارسنجی خارجی = $3/7163$ mN/m	RMSD کل = $3/3261$ mN/m

هستند و برای نفت‌ها و سایر هیدروکربن‌های فهرست شده در جداول مورد نظر (جداول‌های ۵ و ۸) دارای اعتبار کافی هستند.

برای بررسی بیشتر مدل‌های تولید شده، مقایسه‌ای میان این مدل‌ها و روش رایج گیبس صورت گرفته است که نتایج آن در جدول ۱۰ ارائه شده است.

نتایج مقایسه صورت گرفته نشان‌دهنده کمتر بودن مقادیر RMSD و AAD برای مدل‌های جدید و در نتیجه، دقت بالاتر آن‌ها نسبت به روش گیبس است. همچنین در روابط جدید، کشش بین‌سطحی به‌طور مستقیم با متغیرهای پایه‌ای موثر همبسته شده است و از سادگی بیشتری برخوردار است.

متغیرهای مدل (۲۵) به‌همراه بازه هر کدام در جدول ۷ ارائه شده است. این مدل براساس داده‌های عددی مجموعه نفت‌های خام و هیدروکربن‌های جدول ۸ تولید شده است: با توجه به جدول ۶، مدل (۲۵) از ۳۶۶ داده تولید شده است و مقادیر R^2 ، AAD و نشان از دقت قابل قبول این مدل دارند. در جدول ۹، ساختار سه سورفکتانت مورد استفاده نشان داده شده‌اند: نمودار داده‌های تخمینی برحسب داده‌های واقعی برای مدل (۲۵) در شکل ۴ آمده است: جداول پارامترهای آماری (۲) و (۶) و نمودارهای داده‌های تخمینی برحسب داده‌های تجربی (شکل‌های ۳ و ۴) نشان‌دهنده دقت مناسب تخمین مدل‌های جدید در بازه متغیرهای خود

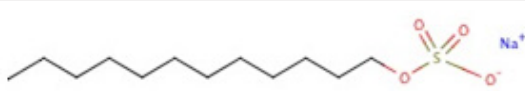
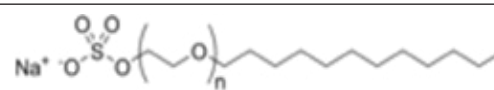
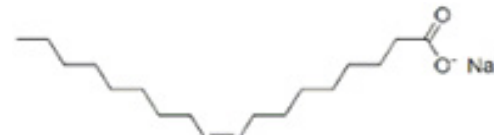
جدول ۷ پارامترهای مدل (۲۵) و بازه هر کدام از آنها

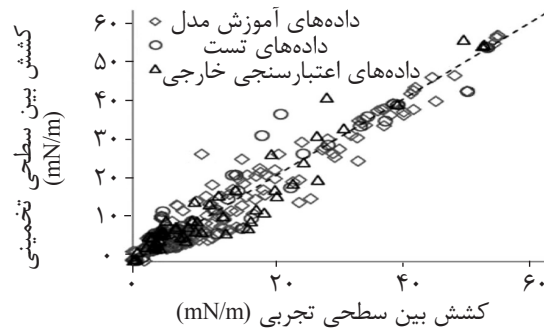
نماد	پارامتر	بازه
IFT _{O-B-AnionSurf (2)}	کشش بین سطحی سورفکتانت آنیونی دارای غلظت CMC بیشتر از ۱ mmol/L (mN/m)	۵۲/۴۹ - ۰/۳۳
IFT _{O-B}	کشش بین سطحی آب شور و نفت (mN/m)	۳/۲۳۵ - ۵۲/۴۹
T	دما (K)	۲۹۲/۶۵ - ۳۳۳/۱۵
pH	پی اچ اولیه (قبل از وارد کردن سورفکتانت)	۶/۶۵ - ۷
S _{eq}	شوری معادل NaCl (ppm)	۰ - ۸۰۰۰۰
M _w	جرم مولی سورفکتانت (بدون یون تماشاگر) (g/mol)	۲۶۵/۴۴ - ۳۰۹/۵
C _s	غلظت سورفکتانت غیر یونی (mmol/L)	۰ - ۷۹/۹۸۴

جدول ۸ انواع نفت مورد استفاده برای تولید مدل (۲۵)

فاز نفتی	گراویته مخصوص	عدد اسیدی
هگزان	۰/۶۶۳۸	۰
هپتان	۰/۶۸۸۲	۰
اکتان	۰/۷۰۷	۰
دکان	۰/۷۳۴۲	۰
دودکان	۰/۷۵۲۷	۰
هگزادکان	۰/۷۷۷۲	۰
سیکلو هگزان	۰/۷۸۳۵	۰
تولوئن	۰/۸۷۴۳	۰
پارافین سبک	۰/۸۴۲	۰
نفت خام هند- میدان احمدآباد	۰/۸۳۱	۰/۰۳۸
نفت خام کانادا- میدان برینتل	۰/۹۸۹	۱/۱۹
نفت خام چین- میدان شنگ تو	۰/۸۶۱۷	۱/۴۲۳

جدول ۹ سورفکتانت‌های استفاده شده برای مدل (۲۵)

نام سورفکتانت	ساختار
سدیم دودسیل سولفات (SDS)	
سدیم دودسیل مونو اتر سولفات POE(n=1)	
سدیم اولئات (OAS)	



شکل ۴ نمودار داده‌های تخمینی مدل (۲۵) برحسب داده‌های واقعی

جدول ۱۰ نتایج مقایسه مدل‌های جدید با روش گیس

AAD (mN/m)	RMSD (mN/m)	مدل
مقایسه مدل (۲۴) بر روی مجموعه داده‌های کاربری و همکاران [۱۱]		
۶/۲۸۳۲	۱۰/۷۹۰۲	تئوری گیس- لانگمویر
۲/۱۲۸۴	۳/۰۹۵	مدل پروژه حاضر
مقایسه مدل (۲۵) بر روی مجموعه داده‌های مراجع [۳، ۵، ۹، ۲۱، ۲۳]		
۳/۵۰۴۸	۶/۲۸۸۲	تئوری گیس- لانگمویر
۲/۷۴۱۲	۳/۵۹۲۷	مدل پروژه حاضر

نتیجه گیری

فرآیند سیلاب زنی با سورفکتانت در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت خام، استفاده گسترده‌ای می‌توانند داشته باشند. کارایی این مدل‌ها در شبیه‌سازهای مخازن هیدروکربوری، ضمن بهینه‌سازی و سرعت بخشیدن به فرآیند ازدیاد برداشت، می‌تواند باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های عملیات آزمایشگاهی مختلف شده و به‌عنوان روشی جایگزین، برای تشخیص سورفکتانت مناسب مورد استفاده قرار گیرند.

در پروژه حاضر، با پیاده‌سازی روش برنامه‌ریزی ژنتیک، دو مدل جدید برای تخمین کشش بین‌سطحی میان هیدروکربن‌های مایع و آب شور در حضور تعدادی سورفکتانت آنیونی تولید شده‌اند. این مدل‌ها، دارای قدرت تخمین مناسب و نیز سادگی بیشتر نسبت به روش رایج و مشهور گیس هستند و قابل استفاده در صنایع و فرآیندهایی مرتبط با کشش بین‌سطحی سیستم نفت خام/ آب شور/ سورفکتانت آنیونی هستند. به ویژه، در

مراجع

- [1]. Sheng J. J., "Modern chemical enhanced oil recovery," Gulf Professional Publishing, 2011.
- [2]. Rosen M. J., "Surfactants and interfacial phenomena," 3rd ed., John Wiley & Sons, 2004.
- [3]. Moradi P., Sohrabi B., Najafi M. and Khani V., "Adsorption and micellar phase properties of anionic surfactant in the presence of electrolyte and oil at different temperatures," Fluid Phase Equilib., Vol. 337, pp. 370-378, 2013.
- [4]. Dong M., Ma S. and Liu Q., "Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil," Fuel, Vol. 88, pp. 1049-1056, 2009.

- [5]. Bera A., Mandal A. and Guha B. B., "Synergistic effect of surfactant and salt mixture on interfacial tension reduction between crude oil and water in enhanced oil recovery," J. Chem. Eng. Data, Vol. 59, No. 1, pp. 89-96, 2013.
- [6]. Moeini F., Hemmati-Sarapardeh A., Ghazanfari M. H., Masihi M. and Ayatollahi S., "Toward mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: The roles of salinity, temperature and pressure," Fluid phase Equilibr., Vol. 375, pp. 191-200, 2014.
- [7]. Prince L. M., "A theory of aqueous emulsions I. Negative interfacial tension at the oil/water interface," J. Colloid Interface Sci., Vol. 23, No. 2, pp. 165-173, 1967.
- [8]. Nasr El Din H. A. and Taylor K. C., "Dynamic interfacial tension of crude oil/alkali/surfactant systems," Colloids and Surfaces, Vol. 66, No. 1, pp. 23-37, 1992.
- [9]. Touhami Y., Hornof V. and Neale G. H., "Interfacial tension behavior of an acidified oil/surfactant system," J. Colloid Interface Sci., Vol. 166, No. 2, pp. 506-508, 1994.
- [10]. Amaya J., Rana D. and Hornof V., "Dynamic interfacial tension behavior of water/oil systems containing in situ-formed surfactants," J. Solution Chem., Vol. 31, No. 2, pp. 139-148, 2002.
- [11]. Bi Z., Zhang Z., Xu F., Qian Y. and Yu J., "Wettability, oil recovery, and interfacial tension with an SDBS–do-decane–kaolin system," J. Colloid Interface Sci., Vol. 214, No. 2, pp. 368-372, 1999.
- [12]. Du X., Wu H. and Lu Y., "Study on the interfacial tensions between oils and alkylbenzene sulfonate gemini surfactant solutions," J. Dispersion Sci. Technol., Vol. 30, No. 1, pp. 61-64, 2009.
- [13]. Fletcher P. D., Savory L. D., Woods F., Clarke A. and Howe A. M., "Model study of enhanced oil recovery by flooding with aqueous surfactant solution and comparison with theory," Langmuir, Vol. 31, No. 10, pp. 3076-3085, 2015.
- [14]. Li Y., Zhang P., Dong F. L., Cao X. L., Song X. W. and Cui X. H., "The array and interfacial activity of sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium oleate at the oil/water interface," J. Colloid Interface Sci., Vol. 290, No. 1, pp. 275-280, 2005.
- [15]. Puig J. E., Mares M. T., Miller W. G. and Franses E. I., "Mechanism of ultralow interfacial tensions in dilute surfactant–oil–brine systems," Colloids and Surfaces, Vol. 16, No. 2, pp. 139-152, 1985.
- [16]. Rosen M. J., Wang H., Shen P. and Zhu Y., "Ultralow interfacial tension for enhanced oil recovery at very low surfactant concentrations," Langmuir, Vol. 21, No. 9, pp. 3749-3756, 2005.
- [17]. Bera A., Mandal A. and Kumar T., "The effect of rock-crude oil-fluid Interactions on wettability alteration of oil-wet sandstone in the presence of surfactants," Pet. Sci. Technol., Vol. 33, No. 5, pp. 542-549, 2015.
- [18]. Cortés-Estrada A. H., Ibarra-Bracamontes L. A., Aguilar-Corona A., Viramontes Gamboa G. and Carbajal-De la Torre G., "Surface Tension and Interfacial tension measurements in water-surfactant-oil systems using pendant drop technique," in: Experimental and Computational Fluid Mechanics, Springer International Publishing, pp. 219-226, 2014.
- [19]. Hou B. F., Wang Y. F. and Huang Y., "Study of spontaneous imbibition of water by oil-wet sandstone cores using different surfactants," J. Dispersion Sci. Technol., Vol. 36, pp. 1264–1273, 2015.

- [20]. Mulqueen M. and Blankschtein D., "Theoretical and experimental investigation of the equilibrium oil-water interfacial tensions of solutions containing surfactant mixtures," *Langmuir*, Vol. 18, pp. 365-376, 2002.
- [21]. Nahrungbauer I., "The interaction between polymer and surfactant as revealed by interfacial tension," *Trends in Colloid and Interface Science V*, pp. 200-205, 1991.
- [22]. Zhou J. S. and Dupeyrat M., "Alcohol effect on interfacial tension in oil—water—sodium dodecyl sulphate systems," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 134, No. 2, pp. 320-335, 1990.
- [23]. Serrano Saldaña E., Domínguez Ortiz A., Pérez Aguilar H., Kornhauser Strauss I. and Rojas González F., "Wettability of solid/brine/n-dodecane systems: experimental study of the effects of ionic strength and surfactant concentration," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 241, No. 1, pp. 343-349, 2004.
- [24]. Antonoff G. N., "Surface tension at the boundary of two layers," *J. Chem. Phys.*, Vol. 5, pp. 372-385, 1907.
- [25]. Girifalco L. A. and Good R. J., "A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension," *J. Phys. Chem.*, Vol. 61, No. 7, pp. 904-909, 1957.
- [26]. Marmur A. and Valal D., "Correlating interfacial tensions with surface tensions: a Gibbsian approach *langmuir*," Vol. 26, No. 8, pp. 5568-5575, 2010.
- [27]. Mitropoulos A. C., "What is a surface excess?," *J. Eng. Sci. Tech. Rev.*, Vol. 1, No. 1, pp. 1-3, 2008.
- [28]. Abbott M. M., Smith J. M. and Van Ness H C., "Introduction to chemical engineering thermodynamics", McGraw-Hill, Boston, 2001.
- [29]. Danesh A., "PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids," Elsevier, 1998.
- [30]. Sutton R. P., "An improved model for water-hydrocarbon surface tension at reservoir conditions," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, January 2009.
- [31]. Meybodi M. K., Shokrollahi A., Safari H., Lee M. and Bahadori A., "A computational intelligence scheme for prediction of interfacial tension between pure hydrocarbons and water," *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 95, pp. 79-92, 2015.
- [32]. Rostami A., Ebadi H., Arabloo M., Meybodi M. K. and Bahadori A., "Toward Genetic Programming (GP) Approach for Estimation of Hydrocarbon/Water Interfacial Tension," *J. Mol. Liq.* Vol. 230, pp. 175-189, 2016.
- [۳۳]. "الگوریتم-ژنتیک"، <http://faraebtekari.ir/> آموزش - الگوریتم‌های - فرا-ابتکاری / الگوریتم - ژنتیک.
- [34]. Aboali D. and Khamehchi E., "Estimation of dynamic viscosity of natural gas based on genetic programming methodology," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, Vol. 21, pp. 1025-1031, 2014.
- [35]. Aboali D. and Khamehchi E., "Toward predictive models for estimation of bubble-point pressure and formation volume factor of crude oil using an intelligent approach," *Braz. J. Chem. Eng.*, Vol. 33, No. 4, pp. 1083-1090, 2016.
- [36]. Aboali D. and Khamehchi E., "New predictive method for estimation of natural gas hydrate formation temperature using genetic programming," *Neural Comput. Appl.*, In press article, <https://doi.org/10.1007/s00521-017-3208-0>, pp. 1-10, 17 October 2017



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (July-September), Vol. 28, No. 100. 4-8

DOI: 10.22078/pr.2018.2854.2336

Modelling Interfacial Tension of Crude Oil-Brine-Anionic Surfactant Using a Genetic Programming Approach

Danial Abooali, Shahrokh Shahhosseini*, Mohammad Amin Sobati and Mehdi Assareh

School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

shahrokh@iust.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2854.2336

Received: July/01/2017

Accepted: January/07/2018

Abstract

Surface active agents (surfactants) as the most important chemicals to enhance oil recovery (EOR) can reduce interfacial tension between the injected aqueous solution and the oil in a reservoir. Moreover, they change wettability of the porous media to release and move the remaining oil trapped in the pores and throats towards the well. According to the important roles of the surfactants, it is necessary to predict their performance for EOR process. In this research, two data-based mathematical models were developed to estimate interfacial tension of the oil, salty water and anionic surfactant system using 598 experimental data. To obtain the correlations between the independent variables and the objective function, genetic programming has been applied. Squared correlation coefficient (R^2) of the models is 0.946 and 0.9387; moreover, root-mean-square deviation (RMSD) of the models is 3.4439 mN/m and 3.3261 mN/m respectively. Simplicity and acceptable estimation are particular features of the models.

Keywords: Interfacial Tension, Anionic Surfactant, Crude Oil, Salty Water, Mathematical Model, Genetic Programming.

Introduction

Surface active agents (surfactants) are known as the main materials in chemical enhance oil recovery (EOR), and their key role is to reduce the amount of the trapped residual oil in the pore volumes by reducing the interfacial tension (IFT) between injected aqueous solution and the reservoir crude oil which leads to microscopic displacement of oil to the wells [1]. This process is also known as surfactant flooding in which a certain concentration of surfactant and some soluble salts (such as NaCl, CaCl₂, etc.) are dissolved in water and injected to the reservoir. Residual oil saturation decreases due to increasing viscose forces and/or reduction of capillary forces on oil droplets. To investigate these two important forces, there is a dimensionless quantity called "capillary number" that is defined as the ratio of viscous forces to capillary forces [1]:

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} \quad (1)$$

v , μ and σ are velocity of the injected fluid in the pores, viscosity of the displacing phase (injection flood) and the IFT between displacing and displaced phases (oil reservoir) respectively. θ is the angle between the higher-density fluid (aqueous solution) and the rock surface and N_c is the capillary number. By increasing the capillary number, more oil can be produced. The capillary number increases with lowering the IFT which is implemented by adding surfactant to the

injected fluid [1].

Surfactants are highly diverse due to their molecular structure and consequently, have different functions in the process of chemical flooding. Hence, it is necessary to evaluate the surfactant parameters for selection of the suitable surfactants. The modeling techniques are usable to estimate and select the best conditions for implementing the process.

Several researches and different laboratory experiments [2-4] have examined the effects of different factors on IFT. Briefly, the variables affecting the interfacial tension of the aqueous solution-crude-surfactant system can be classified as follows (based on the Table 1).

The most famous method for estimating IFT was presented by Gibbs [1] which is used highly in thermodynamics:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(C_i)} \right)_T \quad (2)$$

Γ_i , T and C_i are surfactant surface concentration, temperature and surfactant concentration in the aqueous solution, respectively. n is surfactant number which is 2 or more. By plotting the IFT data vs. surfactant concentration, it is observed that the IFT value is almost constant at the critical micelle concentration (CMC) and larger concentrations. An example of this diagram is shown in Figure 1. According to Eq. 6, the surfactant surface concentration is calculated from the slope of such diagram.

Table 1: Variables affecting intermediate level elasticity of aqueous solution - Crude oil - surfactant.

Environmental parameters	Aqueous solution parameters	Crude oil parameters
Temperature	pH	Specific gravity
Pressure	Salinity	Acid number
	Surfactant concentration	Oil composition
	Surfactant structure	

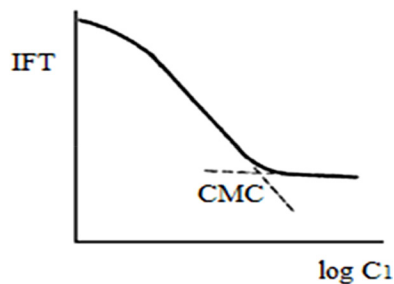


Figure 1: IFT vs. logarithm of surfactant concentration.

In the present study, a new method is proposed for estimating IFT for a number of anionic surfactants based on genetic programming.

Materials and methods

Collecting dataset

598 experimental data were collected from various experimental studies for modelling the IFT between crude oil and aqueous solution in the presence of anionic surfactants. In order to achieve higher accuracy, total dataset were divided into two general categories including critical concentration data (CMC) less than 1 mmol/L and the data with CMC greater than 1 mmol/L and each category was used to generate a model. In each category, 70% of the data was randomly considered as “training data” to construct the model. moreover, the remaining data (30% of the total data) were randomly divided into two groups with equal number including “external validation data” and “test data”. The external validation data was used to improve the model accuracy and test data was applied to evaluate the model estimating ability.

Genetic Programming Method

Genetic programming (GP) is a well-known powerful mathematical-statistical tool which has been introduced in the early 1990s and has been developed mostly by John Koza. GP is a machine

learning algorithmic methodology evolving evolutionary computer programs to execute tasks. In this method, a preliminary population of random mathematical functions is generated in the form of chromosome-like syntactic tree structures to be operated on input data. These tree structures are known as “genes” [5].

After producing the first population known as “parents”, a number of parent functions are randomly chosen to form some genes and subsequently, primary model will be specified by weighted summation of all the genes with a bias term.

Then, modification of tree structures will be implemented by crossing over the best performing trees (cutting some parts of trees and replacing the cut parts between themselves). This modification is to create a new population (children) of functions and this process is often known as “generation”. Generation will be repeated several times until the last population contains functions having enough ability to solve the problem, successfully.

Evaluation of Produced Models

For evaluation of new developed models, the statistical parameters including the correlation coefficient (R^2), root mean square error (RMSD) and mean absolute error (AAD) were used. These parameters are defined as follows:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y^{\text{exp.ave}})^2} \quad (3)$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{(1/n) \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}})^2} \quad (3)$$

$$\text{AAD} = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n |y_i^{\text{exp.}} - y_i^{\text{cal.}}| \quad (5)$$

$y^{\text{exp.}}$, $y^{\text{cal.}}$, $y^{\text{exp.ave}}$, and n are the actual values, the calculated values, mean of actual values and the number of data in the dataset, respectively. Smaller values of RMSD and AAD represent greater accuracy and the R^2 value should be near to unity.

Results and Discussion

By implementing genetic programming on input data, two relationships were found for the IFT between crude oil and saline water containing anionic surfactant. The models are as follows:

For CMC less than 1 mmol/L:

$$\begin{aligned} \text{IFT}_{\text{O-B-AnionSurf}(1)} = & \text{IFT}_{\text{O-B}} \ln(1.652 \exp(-2 C_s (M_w + \text{IFT}_{\text{O-B}})) \\ & - 0.7378 \exp(-2 C_s (S_{\text{eq}} + \text{IFT}_{\text{O-B}})) \\ & + 1.79 \exp(-TC_s) + 29.4 \text{ pH} \frac{\exp(-2C_s)}{M_w} \\ & - 2.001 \exp(-M_w C_s - \frac{\tilde{a}_0}{\text{IFT}_{\text{O-B}}}) \\ & - 8082 \text{ pH} \frac{\exp(-\frac{C_s}{\tilde{a}_0})}{(M_w (M_w + C_s))} \\ & + 0.7842 \exp(-TM_w C_s) + 1.018 \end{aligned} \quad (6)$$

For CMC more than 1 mmol/L:

$$\begin{aligned} \text{IFT}_{\text{O-B-AnionSurf}(2)} = & \text{IFT}_{\text{O-B}} \ln(0.7419 \exp(-0.0008981 S_{\text{eq}} C_s) \\ & - 0.6618 \exp(-S_{\text{eq}} - \exp(-C_s)) \\ & + 0.1031 \exp(\text{pH} - \text{IFT}_{\text{O-B}} - TC_s) \\ & + 0.2943 \exp(-S_{\text{eq}} - C_s) - 0.6116 \tanh(TC_s) \\ & - 0.0005594 (\text{pH} - \exp(-C_s)) (T - \text{pH} + M_w) \\ & - 3.002 \exp(-\text{IFT}_{\text{O-B}} - C_s) (\text{IFT}_{\text{O-B}} + C_s) + 3.859 \end{aligned} \quad (7)$$

The Eq. 6 was developed for 6 alkanes and 9 anionic surfactants. The statistical parameters of this model are presented in Table 2. The variables of Eq. 6 are shown in Table 3.

Table 2: The statistical parameters of Eq. 6.

$n_{\text{train}} = 162$	$n_{\text{test}} = 35$
$R^2_{\text{train}} = 0.9559$	$R^2_{\text{test}} = 0.9106$
$\text{AAD}_{\text{train}} = 2.197$	$\text{AAD}_{\text{test}} = 2.701$
$\text{RMSD}_{\text{train}} = 3.211 \text{ mN/m}$	$\text{RMSD}_{\text{test}} = 3.7354 \text{ mN/m}$
$n_{\text{ext-val}} = 35$	$n_{\text{total}} = 232$
$R^2_{\text{ext-val}} = 0.9228$	$R^2_{\text{total}} = 0.946$
$\text{AAD}_{\text{ext-val}} = 2.846$	$\text{AAD}_{\text{total}} = 2.371$
$\text{RMSD}_{\text{ext-val}} = 4.1161 \text{ mN/m}$	$\text{RMSD}_{\text{total}} = 3.4439 \text{ mN/m}$

Table 3: The variables of Eq. 6.

variable		Range
$\text{IFT}_{\text{O-B-AnionSurf}(1)}$	IFT	52.980.0006 -
$\text{IFT}_{\text{O-B}}$	IFT without surfactant	52.9839.492 -
Y_o	Oil specific gravity	- 0.8743 0.6882
T	Temperature (K)	333.15293.15 -
pH	pH	7 - 11.133
S_{eq}	NaCl equivalent salinity (ppm)	0 - 5405
C_s	Surfactant concentration (mmol/L)	0 - 147.58
M_w	Surfactant mol. weight (g/mol)	761.3 - 321.56

The Eq. 7 has been produced for 3 anionic surfactants and 12 types of oleic phase. The statistical parameters and the variables of Eq. 7 are presented in Table 4 and Table 5, respectively. In the current project, by implementing genetic programming method, two new models were developed to estimate the IFT between oleic phase and saline water in the presence of some anionic surfactants. These models have high

estimation ability and simplicity compared to the Gibbs method and are applicable to industries and processes associated with IFT of the crude oil/ brine/ anionic surfactant systems. Particularly, in the process of surfactant flooding, they can be used extensively in the chemical EOR. The efficiency of these models can save the cost of various laboratory operations.

Table 4: The statistical parameters of Eq. 7.

$n_{\text{train}} = 256$ $R^2_{\text{train}} = 0.9489$ $AAD_{\text{train}} = 2.202$ $RMSD_{\text{train}} = 3.0754 \text{ mN/m}$	$n_{\text{test}} = 55$ $R^2_{\text{test}} = 0.9143$ $AAD_{\text{test}} = 2.680$ $RMSD_{\text{test}} = 3.9764 \text{ mN/m}$
$n_{\text{ext-val}} = 55$ $R^2_{\text{ext-val}} = 0.9101$ $AAD_{\text{ext-val}} = 2.825$ $RMSD_{\text{ext-val}} = 3.7163 \text{ mN/m}$	$n_{\text{total}} = 366$ $R^2_{\text{total}} = 0.9387$ $AAD_{\text{total}} = 2.368$ $RMSD_{\text{total}} = 3.3261 \text{ mN/m}$

Table 5: The variables of Eq. 7.

variable		Range
$IFT_{\text{O-B-AnionSurf}(2)}$	IFT	0.033 to 52.49
$IFT_{\text{O-B}}$	IFT without surfactant	52.49 - 3.235
T	Temperature (K)	292.65333.15-
pH	pH	7 - 6.65
S_{eq}	NaCl equivalent salinity (ppm)	0 - 80000
C_s	Surfactant concentration (mmol/L)	79.984 – 0
M_w	Surfactant mol. weight (g/mol)	309.5 - 265.44

References

- [1] Rosen M. J., "Surfactants and interfacial phenomena", 3rd ed., John Wiley and Sons, pp. 208-242, 2004.
- [2]. Dong M., Ma S. and Liu Q., "Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil," Journal of Fuel, Vol. 88, pp. 1049-1056, 2009.
- [2]. Bera A., Mandal A. and Guha B. B., "Synergistic effect of surfactant and salt mixture on interfacial tension reduction between crude oil and water in enhanced oil recovery," Journal of Chemistry and Engineering Data, Vol. 59, No. 1, pp. 89-96, 2013.
- [3]. Moeini F., Hemmati-Sarapardeh A., Ghazanfari M. H., Masihi M. and Ayatollahi S., "Toward mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: The roles of salinity, temperature and pressure," Fluid Phase Equilibria Journal, Vol. 375, pp. 191-200, 2014.

[4]. Aboali D. and Khomehchi E., *“Toward predictive models for estimation of bubble-point pressure and formation volume factor of crude oil using an intelligent approach,”* Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 33, No. 4, pp. 1083-1090, 2016.