





دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

رشته مهندسی شیمی-گرایش پیشرفته

رساله دکتری

بررسی جریان میکروامولسیون در محیط متخلخل کربناته:

کاربرد در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت

محمد صابر کرم بیگی

استادان راهنما

دکتر مسعود نصیری

دکتر علی حقیقی اصل

استاد مشاور

دکتر محمد علی عمادی

مهر ۱۳۹۵

اظهار نامه

عنوان پایان نامه: بررسی جریان میکرومولسیون در محیط متخلخل کربناته:

کاربرد در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت

اینجانب محمد صابر کرم بیگی دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی شیمی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان نویسنده پایان نامه "بررسی جریان میکرومولسیون در محیط متخلخل کربناته: کاربرد در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت" تحت راهنمایی استادان دکتر مسعود نصیری و دکتر علی حقیقی اصل متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در این رساله تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرکی یا امتیازی به جایی ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سمنان است و مقالات مستخرج با نام "دانشگاه سمنان" یا "Semnan University" به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمامی افرادی که در به‌دست آوردن نتایج اصلی رساله تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از آن رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

۱۳۹۵/۷/۱۳

محمد صابر کرم بیگی

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه سمنان است. این مطالب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج این رساله بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

چکیده

پایداری حرارتی اسلاگ سورفکتانت یکی از چالش‌های کاربرد روش ازدیاد برداشت شیمیایی نفت به‌خصوص در مخازن کربناته است که عموماً دمای بالا دارند. ایده‌ی رساله‌ی حاضر، ارائه‌ی راه‌حلی جدید با تکیه بر مفهوم تعادل ترمودینامیکی میکرومولسیون به‌منظور پایداری محلول سورفکتانت در دمای مخزن است. برای تحقق این امر، ابتدا آزمایشات رفتار فازی در چهار سری متوالی به انجام رسید تا ترکیب پایدار میکرومولسیون در دمای مخزن (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) از طریق غربال‌گری مواد شیمیایی و ارزیابی تاثیر پارامترهای مختلف شناسایی گردد. فرمولاسیون بهینه شامل سورفکتانت پلی‌سوربات ۸۰، نمک کلرید سدیم، کمک-حلال اتانول و برای نخستین بار گازوییل زیستی به عنوان جزء هیدروکربنی سیستم بود. سپس، مشخصات این ترکیب توسط آنالیزهای توزیع اندازه ذرات، پتانسیل زتا، هدایت‌سنجی الکتریکی، مشاهدات نور پلاریزه، کشش سطحی، کشش بین‌سطحی و گرانیوی تعیین شد. در نهایت، کارآمدی فرمولاسیون بهینه با خواص معین‌شده جهت ازدیاد برداشت شیمیایی نفت از مخازن کربناته در دمای بالا با استفاده از آزمایش‌های سیلابزنی در مغزه، آشام خودبخودی، اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس و مشاهدات میکرومدل، مثبت ارزیابی شد؛ به‌طوری‌که بهره‌گیری از اسلاگ میکرومولسیون باعث تغییر ترشوندگی بلور کلسیت از حالت ترشوندگی خنثی (زاویه تماس ۱۰۹ درجه) به سمت حالت ترشوندگی آب‌دوست (زاویه تماس ۵۷ درجه) گردید و همچنین به افزایش تولید ۲۰/۰ درصدی در آزمایشات مربوط به مخازن کربناته‌ی شکافدار و ۶/۴ درصدی در مخازن کربناته معمولی افزون بر تزریق آب دریا منجر شد. در بخش دوم رساله، یک الگوریتم به منظور بهینه‌سازی چندهدفه‌ی روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت توسعه داده شد که شامل دو مرحله بود: نخست، فرآیند جهت یافتن توابع هدف با ترکیب روش‌های طراحی آزمایش و شبکه‌ی عصبی مصنوعی مدل‌سازی شد و سپس به صورت چندهدفه با تلفیق الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات و منطق فازی بهینه‌سازی گشت. کارایی این الگوریتم در دو مطالعه‌ی موردی تزریق میکرومولسیون با در نظر گرفتن هم‌زمان جنبه‌های فنی و اقتصادی مورد ارزیابی قرار گرفت. در مطالعه‌ی اول، روش توسعه داده شده با استفاده از داده‌های موجود در مقالات گذشته اعتبارسنجی گردید و در مطالعه‌ی دوم، فرمولاسیون ساخته‌شده در بخش نخست رساله به‌صورت چند معیاری بهینه‌سازی شد. نتایج این بخش نشان از کارایی قابل ملاحظه‌ی الگوریتم ارائه شده جهت بهینه‌سازی چند منظوره‌ی فرآیندهای ازدیاد برداشت شیمیایی نفت دارد.

کلید واژه‌ها: ازدیاد برداشت شیمیایی نفت، میکرومولسیون، گازوییل زیستی، مخازن کربناته‌ی شکافدار، الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه، هوش مصنوعی.

دستاوردهای پژوهشی

1- M.S. Karambeigi, M. Nasiri, A. Haghghi Asl, M.A. Emadi. **Enhanced oil recovery in high temperature carbonates using microemulsions formulated with a new hydrophobic component**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 39, 136-148, 2016.

2- M.S. Karambeigi, A. Haghghi Asl, M. Nasiri. **Multi-objective optimization of chemical enhanced oil recovery using a new hybrid workflow**, Journal of Petroleum Science and Engineering (Under review).

3- M.S. Karambeigi, A. Haghghi Asl, M. Nasiri. **Multi-objective optimization of microemulsion flooding for chemical enhanced oil recovery**, Oil and Gas Science and Technology (Under review).

4- M.S. Karambeigi, A. Haghghi Asl, M. Nasiri. **The effect of oilfield chemicals on the surface tension of surfactant systems**, Journal of Petroleum Science and Technology 4 (2), 56-66, 2014.

5- M.S. Karambeigi, A. Haghghi Asl, M. Nasiri, M.A. Emadi. **Effect of different parameters on the stability of nanoemulsions prepared for chemical enhance oil recovery**, The 9th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IchEC 2015), Shiraz, Iran, 26-28 December 2015.

6- M.S. Karambeigi, A. Haghghi Asl, M. Nasiri, M.A. Emadi. **Modelling of microemulsion flooding using artificial neural networks**, The 9th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IchEC 2015), Shiraz, Iran, 26-28 December 2015.

7- M.S. Karambeigi, M. Nasiri, A. Haghghi Asl. **Compatibility of oilfield chemicals with surfactant systems**, The 8th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IchEC 2015), Kish Island, Iran, 24-27 February, 2014.

۸- م.ص. کرم بیگی، ع. حقیقی اصل، م. نصیری. مدل سازی آماری فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی نفت با

استفاده از روش **response surface methodology**. دومین همایش ملی نفت و گاز، کرمان، ۲۳ تا ۲۴ مهر ۱۳۹۳.

۹- م.ص. کرم بیگی، ع. حقیقی اصل، م. نصیری، م.ع. عمادی، دانشگاه سمنان، پژوهشکده ازدیاد برداشت از

مخازن نفت و گاز. میکرومولسیون محتوی جزء هیدروکربنی تجدیدپذیر به منظور ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مخازن نامتعارف کربناته، شماره اظهارنامه اختراع: ۱۳۹۵۵۰۱۴۰۰۰۳۰۰۳۶۸۴ (در فرآیند ثبت).

سپاسگزاری

در ابتدا بر خود فرض می‌دانم که معبود خود را سپاسگزار باشم که روزی من را در طلب علم قرار داد که واسطه‌ی این فیض بزرگ، همانا امام عصر (عج) است. خداوند ما را از منتظران واقعی حضرت‌اش بگرداند و این تلاش اندک را زمینه‌ساز ظهورش قرار دهد.

در ادامه لازم است مراتب قدردانی خود را از اساتید مهربان و دانشمند خود، دکتر مسعود نصیری، دکتر علی حقیقی اصل و دکتر محمد علی عمادی به جای آورم که بدون کمک آنها، پیمودن این مسیر ناممکن بود. همچنین لازم است از دیگر اعضای کمیته راهبردی رساله، دکتر محمد نادر لطف‌اللهی و دکتر بهمن زارع نژاد نیز تشکر نمایم که با راهنمایی‌های ارزشمندشان همواره در راستای ارتقای کیفیت علمی این رساله همیار ما بودند.

در این راستا، از مشاوره‌های ارزشمند دکتر محسن مسیحی نیز قدردانی می‌شود.

همچنین از همکاری مدیران و همچنین مسئول و تکنسین‌های آزمایشگاه پژوهشکده ازدیاد برداشت از مخازن نفت و گاز (شرکت ملی نفت ایران) جهت همکاری در انجام آزمایش‌های رساله سپاسگزارم.

در نهایت لازم است از تمامی فداکاری‌های خانواده‌ام به‌خصوص همسر صبور و فرزندم و نیز پدر و مادرم که در تمامی دوره دکتری مشوق من بودند، صمیمانه سپاسگزاری نمایم.

برای همه‌ی این عزیزان از محضر معبودم سلامتی و موفقیت روزافزون را آرزومندم.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- روش‌های ازدیاد برداشت نفت ۱

۲-۱- سورفکتانت‌ها ۴

۳-۱- میکروامولسیون‌ها و نانوامولسیون‌ها ۸

۴-۱- تعادل و پایداری در یک سیستم ۱۰

۱-۴-۱- مفهوم پایداری ترمودینامیکی ۱۱

۲-۴-۱- مدل‌سازی ریاضی تغییرات انرژی آزاد گیبس ۱۱

۳-۴-۱- مفهوم پایداری سینتیکی ۱۴

۵-۱- تشخیص میکروامولسیون‌ها از نانوامولسیون‌ها ۱۵

۱-۵-۱- ترکیب اجزا ۱۵

۲-۵-۱- ابعاد ذره ۱۶

۱-۲-۵-۱- خواص نوری ۱۶

۲-۲-۵-۱- پایداری گرانشی ۱۶

۳-۵-۱- ساختار ذره ۱۷

۴-۵-۱- روش ساخت ۱۸

۵-۵-۱- پایداری طولانی مدت ۱۹

۶-۱- فرآیندهای شکسته شدن انواع امولسیون‌ها ۱۹

- ۱۹ Sedimentation و Creaming-۱-۶-۱
- ۲۰ Flucculation-۲-۶-۱
- ۲۰ Disproportionation یا Oswald ripening-۳-۶-۱
- ۲۱ Coalescence-۴-۶-۱
- ۲۱ جز هیدروکربن در فاز آلی ترکیب میکرومولسیون/نانوامولسیون
- ۲۲ گازوییل زیستی-۸-۱
- ۲۳ رفتار فازی میکرومولسیون‌ها-۹-۱
- ۲۳ دسته‌بندی میکرومولسیون‌ها-۱-۹-۱
- ۲۵ پارامترهای انحلال‌پذیری-۲-۹-۱
- ۲۷ تاثیر عوامل مختلف بر رفتار فازی میکرومولسیون-۳-۹-۱
- ۲۷ تاثیر نوع نفت-۱-۳-۹-۱
- ۲۸ تاثیر نوع کمک-سورفکتانت-۲-۳-۹-۱
- ۲۸ تاثیر دما-۳-۳-۹-۱
- ۲۹ تاثیر یون‌های ۲ ظرفیتی-۴-۳-۹-۱
- ۳۰ تاثیر نوع سورفکتانت-۵-۳-۹-۱
- ۳۰ تاثیر فشار-۶-۳-۹-۱
- ۳۱ تاثیر افزودن پلیمر-۷-۳-۹-۱
- ۳۱ گرانیوی و دانسیته فاز میکرومولسیون-۱۰-۱

- ۱۱-۱- مخازن کربناته و سازوکارهای تولید از آنها ۳۲
- ۱۲-۱- مطالعات سیلابزنی در مقیاس‌های مختلف محیط متخلخل ۳۴
- ۱۳-۱- روش‌های طراحی آزمایش ۳۶
- ۱۴-۱- شبکه‌ی عصبی مصنوعی ۳۷
- ۱۵-۱- الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات ۳۸
- ۱۶-۱- منطق فازی ۴۰

فصل دوم: بررسی منابع ۴۲

- ۱-۲- عوامل تاثیرگذار بر اشباع نفت باقیمانده در محیط متخلخل ۴۲
- ۲-۲- جریان فاز ماکرومولسیون/میکرومولسیون در محیط متخلخل ۴۶
- ۳-۲- جزء هیدروکربن فرمولاسیون امولسیون/میکرومولسیون ۵۴
- ۴-۲- ازدیاد برداشت شیمیایی نفت با استفاده از میکرومولسیون‌ها ۵۵
- ۵-۲- بهینه‌سازی روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت ۵۷

فصل سوم: مواد و روش‌ها ۶۰

- ۱-۳- مطالعات آزمایشگاهی ۶۰
- ۱-۱-۳- مواد شیمیایی ۶۰
- ۲-۱-۳- غلظت بحرانی سورفکتانت‌ها ۶۳
- ۳-۱-۳- روش ساخت میکرومولسیون ۶۴
- ۴-۱-۳- روش هم‌زدن ۶۶

- ۶۷ ۱-۴-۱-۳- دستگاه هم زن دورانی
- ۷۰ ۵-۱-۳- آزمایش‌های غربال‌گری
- ۷۲ ۶-۱-۳- آزمایشات رفتار فازی اصلی فرآیند تشکیل میکروامولسیون
- ۷۴ ۷-۱-۳- بهینه‌سازی میکروامولسیون ساخته شده
- ۷۵ ۸-۱-۳- مشخصه‌سازی ترکیب بهینه میکروامولسیون
- ۷۷ ۹-۱-۳- آزمایشات ازدیاد برداشت نفت در سنگ‌های کربناته
- ۷۸ ۱-۹-۱-۳- آماده‌سازی نمونه‌های سنگ و سیال
- ۸۰ ۲-۹-۱-۳- آشام خودبخودی
- ۸۱ ۳-۹-۱-۳- اندازه‌گیری زاویه تماس
- ۸۲ ۴-۹-۱-۳- آزمایشات سیلابزنی در مغزه
- ۸۴ ۵-۹-۱-۳- آزمایشات میکرومدل
- ۸۶ ۲-۳- بهینه‌سازی چندهدفه‌ی روش تزریق میکروامولسیون
- ۸۷ ۱-۲-۳- فرآیندهای تحت مطالعه
- ۸۷ ۱-۱-۲-۳- مطالعه‌ی موردی ۱
- ۸۹ ۲-۱-۲-۳- مطالعه‌ی موردی ۲
- ۹۰ ۲-۲-۳- روش انجام مطالعه
- ۹۰ ۱-۲-۲-۳- توسعه توابع برازش
- ۹۲ ۲-۲-۲-۳- بهینه‌سازی چندهدفه

فصل چهارم: نتایج و بحث ۹۶

۱-۴- مطالعات آزمایشگاهی ۹۶

۱-۱-۴- آزمایشات غربالگری ۹۶

۱-۱-۱-۴- سری اول ۹۶

۱-۱-۲-۴- سری دوم ۹۸

۱-۱-۳-۴- سری سوم ۱۰۵

۱-۱-۲-۴- آزمایشات اصلی فرمولاسیون میکرومولسیون در دمای مخزن ۱۰۷

۱-۱-۳-۴- تاثیر پارامترهای فرآیند بر قابلیت انحلال پذیری فاز آلی ۱۱۲

۱-۱-۳-۴- غلظت سورفکتانت ۱۱۳

۱-۱-۳-۲- حضور کمک-حلال در فرمولاسیون میکرومولسیون ۱۱۵

۱-۱-۴-۴- فرمولاسیون بهینه میکرومولسیون ۱۱۸

۱-۱-۴-۵- مشخصات میکرومولسیون بهینه ۱۱۹

۱-۱-۴-۶- اثبات تولید میکرومولسیون ۱۱۹

۱-۱-۴-۶-۱- تایید کمی پایداری میکرومولسیون و تعیین نوع آن ۱۲۳

۱-۱-۴-۶-۲- تشخیص میزان همسانی ترکیب شیمیایی ایجاد شده ۱۲۴

۱-۱-۴-۶-۳- تعیین خواص سطحی میکرومولسیون ۱۲۶

۱-۱-۴-۶-۴- تعیین خواص رئولوژیکی میکرومولسیون ۱۲۶

۱-۱-۴-۷- کاربرد ترکیب بهینه میکرومولسیون در ازدیاد برداشت نفت ۱۲۶

۱۲۶ آشام خودبخودی
۱۳۰ زاویه تماس
۱۳۱ آزمایشات سیلابزنی در مغزه
۱۳۴ مشاهدات میکرومدل
۱۳۷ توسعه الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه تزریق میکروامولسیون
۱۳۷ مطالعه موردی ۱
۱۳۷ توسعه توابع هدف
۱۴۳ بهینه‌سازی چندهدفه
۱۴۴ مطالعه موردی ۲
۱۴۴ یافتن توابع هدف
۱۴۶ بهینه‌سازی چندهدفه
۱۴۹ فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۴۹ مطالعات آزمایشگاهی
۱۵۰ بهینه‌سازی چندهدفه فرآیند تزریق میکروامولسیون
۱۵۲ پیشنهادات
۱۵۳ مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. قطره نفت به‌دام افتاده در ورودی یک حفره با قطر کوچک‌تر ۲
- شکل ۱-۲. رابطه عدد موینگی با کاهش نفت باقیمانده در نمونه‌های مختلف محیط متخلخل ۴
- شکل ۱-۳. نمای یک مولکول سورفکتانت ۵
- شکل ۱-۴. توزیع مولکول‌های سورفکتانت در غلظت‌های (a) کمتر و (b) بیشتر از غلظت CMC ۷
- شکل ۱-۵. انواع شکل‌های مایسل ۸
- شکل ۱-۶. تصویر شماتیک تغییرات انرژی آزاد ساخت میکروامولسیون و نانوامولسیون ۱۱
- شکل ۱-۷. پدیده‌های مختلف شکسته‌شدن امولسیون ۲۱
- شکل ۱-۸. انواع میکروامولسیون‌ها بر مبنای تقسیم‌بندی Winsor ۲۴
- شکل ۱-۹. پارامترهای انحلال پذیری به عنوان تابعی از شوری ۲۶
- شکل ۱-۱۰. تاثیر نوع نفت بر رفتار فازی سیستم ۲۷
- شکل ۱-۱۱. تاثیر تغییر وزن مولکولی الکل بر رفتار فازی سیستم ۲۸
- شکل ۱-۱۲. تاثیر دما بر رفتار فازی سیستم ۲۹
- شکل ۱-۱۳. تاثیر حضور یون‌های ۲ ظرفیتی در سیستم بر رفتار فازی آن ۲۹
- شکل ۱-۱۴. تاثیر طول دنباله سورفکتانت بر رفتار فازی سیستم ۳۰
- شکل ۱-۱۵. تاثیر پلیمر بر رفتار فازی سیستم ۳۱
- شکل ۱-۱۶. تغییر گرانیوی میکروامولسیون با تغییر محتوای آب ۳۲
- شکل ۱-۱۷. آشکار سازی انحلال فاز نفت در اسلاگ امولسیون تزریقی ۳۵
- شکل ۱-۲. نمودار CDC برای سنگ‌های مختلف ۴۳
- شکل ۱-۳. غلظت بحرانی سورفکتانت SDBS با استفاده از روش‌های: (a) کشش سطحی و (b) هدایت سنجی ۶۳
- شکل ۲-۳. دستگاه Rotospin: (a) نمای کلی، (b) دستگاه محتوی پیپت و (c) دستگاه محتوی لوله آزمایش ۶۸
- شکل ۳-۳. الگوی میکرومدل ساخته شده ۸۶
- شکل ۳-۴. الگوریتم مدل‌سازی و بهینه‌سازی چندهدفه ۸۸
- شکل ۳-۵. تابع عضویت فازی استفاده شده در الگوریتم بهینه‌سازی ۹۳

- شکل ۴-۱. تاثیر تغيير فاز هیدروکربن بر رفتار فازی سورفکتانت SDBS (پیکان سبز: salinity scan) ۹۶
- شکل ۴-۲. تاثیر نوع سورفکتانت بر رفتار فازی سیستم ۹۷
- شکل ۴-۳. تاثیر تغيير غلظت سورفکتانت SDBS بر رفتار فازی سیستم ۹۸
- شکل ۴-۴. تاثیر تغيير غلظت سورفکتانت‌های آنیونی بر رفتار فازی سیستم آب/گازوییل زیستی/سورفکتانت ۹۹
- شکل ۴-۵. تاثیر تغيير غلظت سورفکتانت‌های غیر یونی بر رفتار فازی سیستم آب/گازوییل زیستی/سورفکتانت ۱۰۰
- شکل ۴-۶. اسکن شوری برای سورفکتانت SDBS در دو دمای ۲۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد ۱۰۱
- شکل ۴-۷. اسکن شوری برای سورفکتانت APG0814 در دو دمای ۲۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد ۱۰۱
- شکل ۴-۸. اسکن شوری برای ترکیب سورفکتانت‌های SDBS و APG 0814 در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد ۱۰۲
- شکل ۴-۹. اثر کمک-سورفکتانت‌های مختلف بر رفتار فازی سیستم در دمای ۲۰ درجه ۱۰۳
- شکل ۴-۱۰. اسکن شوری برای سورفکتانت SDBS با حضور دو کمک-سورفکتانت مختلف در دمای ۳۵ درجه ۱۰۴
- شکل ۴-۱۱. اثر نسبت کمک-سورفکتانت به سورفکتانت برای فازهای هیدروکربنی گازوییل زیستی و نفت خام بر رفتار فازی سیستم در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد ۱۰۵
- شکل ۴-۱۲. ساختار سورفکتانت Tween 80 ۱۰۶
- شکل ۴-۱۳. نمودار احتمال نرمال مدل برازش شده ۱۱۲
- شکل ۴-۱۴. نمودار Perturbation پارامترهای فرآیند تشکیل میکروامولسیون ۱۱۳
- شکل ۴-۱۵. آزمایشات تکمیلی جهت درک بهتر تاثیر کمک-حلال بر ساخت میکروامولسیون ۱۱۶
- شکل ۴-۱۶. نمودار توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده ۱۲۰
- شکل ۴-۱۷. میکروامولسیون خارج شده از دمای مخزن ۱۲۱
- شکل ۴-۱۸. تصویر میکروامولسیون بهینه زیر: (a) نور غیر پلاریزه، (b) نور پلاریزه در بزرگنمایی ۲۴۰ برابر ۱۲۵
- شکل ۴-۱۹. نمودار تولید تجمعی نفت در اثر آشام خودبخودی سیالات مختلف به درون مغزه‌های کربناته ۱۲۷
- شکل ۴-۲۰. نمودار مقیاس شده‌ی آشام خودبخودی میکروامولسیون در مغزه‌های مختلف ۱۳۰
- شکل ۴-۲۱. زاویه تماس سطح کلسیت: (a) نمونه شاهد، تغییر ترشوندگی در اثر تماس با (b) آب دریا، (c) محلول فاز آبی محتوی سورفکتانت و نمک و (d) محلول میکروامولسیون بهینه ۱۳۱
- شکل ۴-۲۲. نمودار تولید تجمعی سیالات مغزه C3 و اختلاف فشار دو سر آن در آزمایش سیلابزنی در مغزه ۱۳۲

- شکل ۴-۲۳. سیالات خروجی هنگام سیلابزنی با سناریوهای (a) آب دریا بعد از لحظه‌ی میان‌شکنی، (b) میکروامولسیون بهینه و (c) محلول سورفکتانت ۱۳۳
- شکل ۴-۲۴. مشاهده‌ی بصری میکرومدل هنگام حرکت جبهه‌ی سیال: (a) قبل تزریق آب دریا، (b) قبل تزریق محلول میکروامولسیون (c) هنگام سیلابزنی با آب دریا و (d) هنگام سیلابزنی با محلول میکروامولسیون ۱۳۵
- شکل ۴-۲۵. تصویر درگاه خروجی میکرومدل هنگام تزریق میکروامولسیون با فرمولاسیون بهینه ۱۳۶
- شکل ۴-۲۶. تاثیر اعمال تبدیلات مختلف بر اصلاح خطای شبکه عصبی برای پاسخ کشش بین‌سطحی ۱۳۸
- شکل ۴-۲۷. تاثیر اعمال تبدیلات مختلف بر اصلاح خطای شبکه عصبی برای پاسخ ضریب بازیافت ۱۳۸
- شکل ۴-۲۸. توزیع فضایی داده‌های (a) اصلی و (b) تبدیل شده ۱۳۹
- شکل ۴-۲۹. تاثیر الگوریتم یادگیری بر عملکرد شبکه: (a) لگاریتم طبیعی نسبت انحلال‌پذیری و (b) ضریب بازیافت ۱۴۰
- شکل ۴-۳۰. تاثیر تعداد نرون‌های لایه مخفی بر به‌سازی عملکرد شبکه ۱۴۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. انواع سورفکتانت‌ها ۵
- جدول ۱-۳. مواد فعال سطحی استفاده شده در بخش مطالعات آزمایشگاهی ۶۰
- جدول ۲-۳. سایر ترکیبات شیمیایی استفاده شده در بخش مطالعات آزمایشگاهی ۶۱
- جدول ۳-۳. مشخصات گازوییل زیستی ۶۱
- جدول ۴-۳. خواص اجزای نفت خام ۶۲
- جدول ۵-۳. روش‌های مختلف هم‌زدن در فرآیند ساخت انواع امولسیون ۶۶
- جدول ۶-۳. متغیرها و شرایط آزمایش‌های رفتار فازی در آزمایشات مقدماتی - سری اول ۷۰
- جدول ۷-۳. شرایط آزمایش‌های رفتار فازی اولیه با گازوییل سوختی - سری دوم ۷۱
- جدول ۸-۳. بازه‌ی تغییرات متغیرهای فرآیند ساخت میکروامولسیون پایدار در دمای مخزن ۷۴
- جدول ۹-۳. مشخصات مغزه‌های کربناته استفاده شده در آزمایشات مختلف ۷۸
- جدول ۱۰-۳. خواص سیالات آزمایش‌های نفت ۷۸
- جدول ۱۱-۳. ویژگی‌های میکرومدل ۸۴
- جدول ۱۲-۳. گستره‌ی تغییرات پارامترهای مختلف فرآیند تزریق میکروامولسیون ۸۹
- جدول ۱۳-۳. بازه‌ی تغییرات پاسخ‌های فرآیند دوم تزریق میکروامولسیون ۹۰
- جدول ۱۴-۳. قیمت مواد شیمیایی استفاده شده در فرمولاسیون مطالعه‌ی موردی ۱ و ۲ ۹۰
- جدول ۱-۴. آزمایش‌های رفتار فازی طراحی شده توسط روش مرکب مرکزی ۱۰۸
- جدول ۲-۴. آنالیز ANOVA مدل برازش شده به داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده ۱۰۹
- جدول ۳-۴. ترکیب شیمیایی فرمولاسیون بهینه ۱۱۹
- جدول ۴-۴. مقایسه‌ی قطر متوسط ذرات میکروامولسیون‌ها و گلوگاه‌های مخازن مختلف ۱۲۲
- جدول ۵-۴. نتایج پیش‌بینی شبکه عصبی با ساختار بهینه ۱۴۱
- جدول ۶-۴. آنالیز واریانس روش D-optimal جهت توسعه توابع هدف فرآیند اول ۱۴۲
- جدول ۷-۴. مقادیر بهینه فاکتورهای فرآیند تزریق میکروامولسیون و بهترین پاسخ در مطالعه موردی ۱ ۱۴۳
- جدول ۸-۴. آنالیز ANOVA مدل توان دوم به پاسخ اقتصادی مطالعه موردی ۲ ۱۴۵

جدول ۹-۴. مقادیر بهینه فاکتورهای فرآیند تزریق میکروامولسیون و بهترین پاسخ در مطالعه موردی ۲ ۱۴۶

فهرست علائم و اختصارات

Abbreviation	Definition	تعریف
α	Vol. fraction of dispersed phase	کسر حجمی فاز پراکنده
Δ	Delta	تغییرات
ΔA	Change in interfacial area	تغییرات مساحت سطح
ζ	Zeta function	تابع زتا
θ	Contact angle	زاویه تماس
μ	Viscosity	گرانروی
$\mu_A(x)$	Fuzzy membership function	تابع عضویت فازی
ρ	Density	وزن حجمی
σ	Interfacial tension	کشش بین سطحی
Φ	Porosity	تخلخل
φ_1 and φ_2	Random weights	وزن های تصادفی
ω	Inertia weight factor	فاکتور وزنی اینرسی
A	Cross-section of core	مساحت سطح مقطع مغزه
C	Constant	ثابت
C_1 and C_2	Acceleration coefficients	ضرایب سرعت
dx	Variation in the length of core	تغییرات در طول مغزه
dp	Pressure difference	اختلاف فشار
f	Number of factors	تعداد فاکتور
F	Fitness function	تابع برازش (هدف)
g	Acceleration of gravity	شتاب جاذبه
G	Energy Gibbs	انرژی آزاد گیبس
G_I	Interfacial free energy	انرژی آزاد بین سطحی

Abbreviation	Definition	تعریف
h	Height	ارتفاع
k	Boltzmann constant	ثابت بولتزمن
K	Permeability	نفوذپذیری
L_c	Characteristic length	طول مشخصه
n	Dispersed phase particles	تعداد ذرات فاز پراکنده
N_c	Capillary number	عدد مویبگی
N_b	Bond number	عدد باند
P_L	Laplace pressure	فشار لاپلاس
Q	Flow rate	دبی
r	Radius	شعاع
S	Solubilization capacity/ratio	ظرفیت/نسبت انحلال پذیری
S_{config}	Configuration entropy	آنتروپی چیدمان
t	Time	زمان
t_d	Dimensionless time	زمان بدون بعد
T	Temperature	دما
v	Speed	سرعت
V	Volume	حجم
X	Factor of the process	فاکتور فرآیند
Y	Response of the process	پاسخ فرآیند

فصل اول: مقدمه

۱-۱- روش‌های ازدیاد برداشت نفت

برداشت اولیه‌ی نفت از مخازن هیدروکربوری با بهره‌گیری از فشار اولیه‌ی مخزن انجام می‌شود. سازوکارهای متداول اولیه‌ی تولید از مخازن نفتی شامل رانش گاز محلول^۱، انبساط کلاهدک گازی^۲ و انبساط سفره‌ی آبد^۳ هستند. در بهترین شرایط، حدود ۲۰ درصد نفت در جای مخزن^۴ (OOIP) توسط تولید طبیعی از آن استخراج می‌گردد. با گذشت زمان و افت فشار مخزن، لازم است تولید طبیعی با روش‌های ثانویه و ثالثیه‌ی ازدیاد برداشت نفت^۵ (EOR) جایگزین شود. به طور معمول روش‌های ثانویه برای حفظ فشار مخزن به کار می‌روند که شامل تزریق گاز در کلاهدک گازی و سیلابزنی در سفره‌ی آبد^۳ هستند. پس از انجام مراحل مذکور به طور متوسط ممکن است هنوز دو سوم نفت در جای مخزن در آن باقی بماند. هدف روش‌های ثالثیه یا به‌صورت رایج روش‌های ازدیاد برداشت نفت، تولید حداکثری این حجم قابل توجه است. با توجه به پیچیدگی‌های مخازن و وجود پارامترهای متنوع تاثیرگذار، استفاده از روش‌های غربال‌گری^۶ ضروری است تا بهترین روش به لحاظ فنی و اقتصادی شناسایی گردد. فرآیندهای ازدیاد برداشت ثالثیه بر تولید نفت به‌دام افتاده در مخزن تمرکز پیدا می‌کنند [۱].

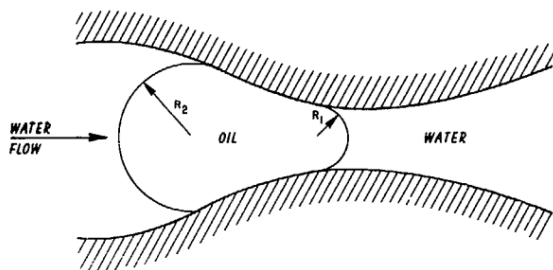
-
- 1- Solution gas drive
 - 2- Gas cap drive
 - 3- Water drive
 - 4- Original Oil In Place
 - 5- Enhanced Oil Recovery
 - 6- Screening methods

به‌دام افتادن نفت در محیط متخلخل مخازن هیدروکربنی به دلیل فشار مویینگی است. هنگامی که یک قطره نفت در ورودی حفره‌ای با قطر کوچک‌تر از قطر متوسط آن قرار گیرد، ناچار است تغییر فرم دهد تا بتواند وارد آن حفره شود و به مسیر خود ادامه دهد. در این صورت، قسمت جلویی قطره در مدخل حفره تغییر فرم داده و شعاع انحنای کوچک‌تری نسبت به قسمت عقب پیدا می‌کند که هنوز در بیرون حفره قرار دارد (شکل ۱-۱). بنابراین فشار مویینگی در بخش جلوی قطره بیشتر از بخش عقب آن می‌گردد و فشار معمولی جریان آب نمی‌تواند بر این اختلاف فشار مویینگی ایجاد شده غلبه نماید و نتیجه به‌دام افتادن قطره در این شرایط است.

تقابل نیروهای مختلف در هر نقطه از مخزن در طول زمان تولید تعیین می‌نماید که نحوه حرکت یا به‌دام افتادن فاز نفت چگونه است؟ بر مبنای معادله‌ی (۱-۱)، تقابل نیروهای گرانروی^۱ و مویینگی در محیط متخلخل با استفاده از عدد مویینگی مدل می‌شود:

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

که در آن v سرعت سیال جابجا کننده (در اینجا آب)، μ گرانروی آن، σ کشش بین‌سطحی آب-نفت^۲ و همچنین θ زاویه تماس آب با سطح جامد سنگ می‌باشد.



شکل ۱-۱. قطره نفت به‌دام افتاده در ورودی یک حفره با قطر کوچک‌تر [۲]

1- Viscous

2 - Oil-water interfacial tension

همچنین برهم‌کنش نیروهای جاذبه^۱ و موینگی با استفاده از عدد باند^۲ در معادله‌ی (۲-۱)

تعریف می‌شود:

$$N_b = \frac{K\Delta\rho g}{\sigma \cos \theta} \quad (2-1)$$

که در آن K نفوذپذیری مطلق، $\Delta\rho$ اختلاف دانسیته‌ی بین سیالات تر^۳ و غیر تر^۴ و g شتاب

جاذبه است. لازم به ذکر است که تغییرات شتاب جاذبه در آزمایشگاه با تغییر سرعت سانتریفیوژ مهیا

می‌شود [۳].

برای آزاد سازی قطرات نفت به‌دام افتاده در اثر نیروی موینگی، لازم است عدد موینگی یا باند

افزایش یابد. مقدار و مرتبه‌ی مورد نیاز این افزایش به عوامل مختلفی ارتباط دارد. در حالت کلی برای

این افزایش، با توجه به جریان آرام سیال در عمق مخزن، نمی‌توان سرعت سیال را تغییر داد و

بنابراین از تغییر این پارامتر صرف‌نظر می‌شود که در این صورت بایستی سایر ویژگی‌ها تغییر یابند. در

این شرایط، می‌توان گرانروی سیال تزریقی را با حضور پلیمرها افزایش و یا کشش بین‌سطحی آب و

نفت را با افزودن مواد فعال سطحی یا همان سورفکتانت‌ها کاهش داد (شکل ۲-۱). همچنین تغییر

ترشوندگی سنگ مخزن نیز در تغییر توزیع سیالات در حفرات^۵ محیط متخلخل بسیار راهگشا خواهد

بود.

در این میان یکی از کارآمدترین روش‌های ثالثیه، فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی نفت است

که می‌تواند عمر بهره‌برداری^۶ از میدان و تولید نهایی را به‌صورت قابل توجهی ارتقا بخشد. در این

روش از مواد مختلفی همچون قلیا، سورفکتانت و پلیمر استفاده می‌شود. انتخاب یک یا ترکیبی از این

مواد شیمیایی و نیز نوع آنها به هدف عملیات و نوع مخزن مورد مطالعه بستگی دارد. با پیشرفت‌های

1- Gravity

2- Bond

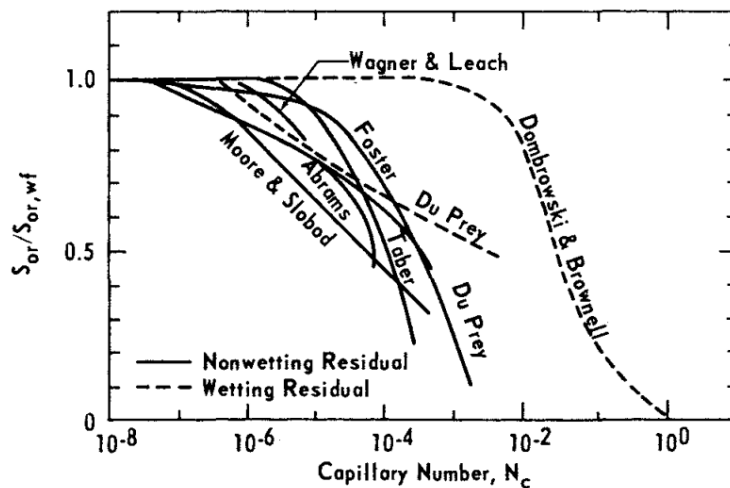
3- Wet

4- Non-wet

5 - Pores

6- Field production life

چشم‌گیر سال‌های اخیر در عرصه‌ی مواد شیمیایی با کارآیی بالاتر و همچنین افزایش رو به رشد قیمت نفت، به این روش توجه ویژه‌ای معطوف گردیده است [۴]. مهم‌ترین و پرکاربردترین ماده در فرآیندهای مختلف ازدیاد برداشت شیمیایی نفت، سورفکتانت‌ها هستند که نقش‌های متنوعی بر عهده دارند [۵].

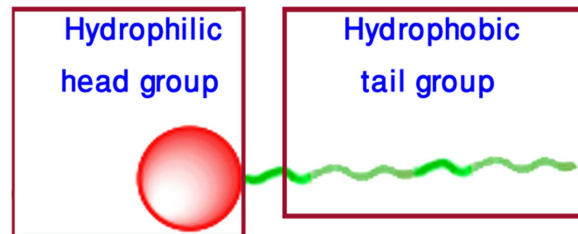


شکل ۲-۱. رابطه عدد موینگی با کاهش نفت باقیمانده در نمونه‌های مختلف محیط متخلخل [۶]

۲-۱- سورفکتانت‌ها

سورفکتانت‌ها به عنوان مواد فعال سطحی شناخته می‌شوند که از پتانسیل بالایی برای قرارگیری بین سطح دو فاز یا جذب بر روی سطوح برخوردار هستند. آنها می‌توانند کشش بین‌سطحی را کاهش دهند یا با تغییر ترشوندگی، تمایل فاز تر را برای پخش شدن روی سطح جامد افزایش دهند. طبق یک تعریف، سورفکتانت‌ها ترکیباتی به اصطلاح Amphiphilic هستند؛ به این معنی که هر دو گروه (دنباله) آب‌دوست و آب‌گریز را با هم در ساختار خود دارند (شکل ۲-۱). گروه آب‌دوست

سورفکتانت‌ها اساس دسته‌بندی آنها است که به چهار کلاس تقسیم‌بندی می‌شوند: کاتیونی، آنیونی، غیریونی و آمفوتری^۱ (جدول ۱-۱).



شکل ۱-۳. نمای یک مولکول سورفکتانت

سورفکتانت‌های کاتیونی و آنیونی به ترتیب دارای بار مثبت و منفی در گروه آب‌دوست خود هستند. هنگامی که این سورفکتانت‌ها در آب حل می‌شوند، مولکول آنها یونیزه شده و باعث باردار شدن سورفکتانت می‌شود. سورفکتانت‌های غیریونی در گروه سر^۲ خود هیچ باری ندارند. سورفکتانت‌های آمفوتری در گروه آب‌دوست خود بسته به pH سیستم می‌توانند دارای بار مثبت یا منفی گردند. در این بین، چنانچه یک سورفکتانت هر دو بار مثبت و منفی را در این گروه در یک pH مشخص داشته باشد به عنوان یک ترکیب زویتری^۳ شناخته می‌شود که به نوعی مشابه ترکیبات آمفوتری هستند. البته لازم به ذکر است که این دو واژه به عنوان معادل یکدیگر در متون گوناگون استفاده شده‌اند [۷].

جدول ۱-۱. انواع سورفکتانت‌ها

Class	Examples
Anionic	Sulfonates
Cationic	Quaternary ammonium organics
Non-ionic	Poly-glycoside
Amphoteric	Betaine

1- Amphoteric
2 - Head
3- Zwitterionic

سورفکتانت‌های آنیونی بیشترین کاربرد را در روش ازدیاد برداشت شیمیایی نفت دارند زیرا کمتر بر سطح سنگ جذب می‌شوند، خواص سطحی خوبی به دلیل کاهش قابل توجه کشش بین‌سطحی از خود نشان می‌دهند، پایداری قابل قبولی دارند و تولید آنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. در ابتدا از سورفکتانت‌های غیر یونی به عنوان کمک-سورفکتانت^۱ استفاده می‌شد. گرچه این ترکیبات مقاومت بالایی در برابر شوری بالای آب تزریقی یا سازند دارند ولی از کشش بین‌سطحی کمتری نسبت به انواع آنیونی برخوردارند. ترکیب این دو سورفکتانت می‌تواند مقاومت بالاتری را در برابر شوری ایجاد نماید. سورفکتانت‌های کاتیونی به شدت بر سطح ماسه‌سنگ جذب می‌شوند و از این رو کاربرد گسترده‌ای در این‌گونه مخازن ندارند ولی آنها برای تغییر ترشوندگی مناسب‌اند [۱۰-۸].

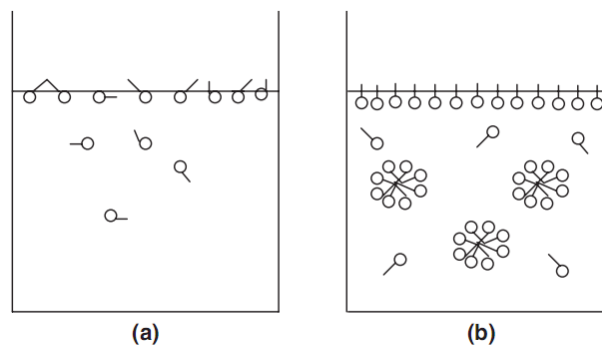
یکی از مهم‌ترین خواص سورفکتانت‌ها، غلظت بحرانی تشکیل مایسل یا CMC^۲ است که به غلظتی از سورفکتانت که در آن مایسل^۳ شروع به تشکیل شدن می‌نماید، گفته می‌شود. یک مایسل شامل مولکول‌های سورفکتانت به صورت تجمع خوشه‌ای با ابعاد کلوییدی^۴ در یک مایع است هنگامی که غلظت سورفکتانت در محلول بالاتر از غلظت CMC باشد. یعنی در غلظت‌های کمتر از غلظت CMC، مولکول‌های سورفکتانت در سطح مایع قرار می‌گیرند و با کاهش انرژی سطح، خواص سطحی مایع را بسیار تغییر می‌دهند [۷ و ۱۰]. اما در غلظت‌های بالاتر از غلظت CMC، سطح مایع از مولکول‌های سورفکتانت اشباع شده است و افزایش غلظت سورفکتانت به بهبود خواص سطحی مایع کمک چندانی نخواهد داشت (شکل ۱-۴). یکی از روش‌های تعیین غلظت CMC، رسم نمودار تغییر کشش سطحی با افزایش غلظت سورفکتانت است. در ابتدا کشش سطحی با افزایش غلظت سورفکتانت کم می‌شود اما بعد از غلظتی مشخص، کشش سطحی دیگر کاهش نمی‌یابد که به عنوان غلظت CMC در نظر گرفته می‌شود زیرا سطح مایع اشباع از مولکول‌های سورفکتانت شده است.

1- Co-surfactant

2- Critical micelle concentration

3- Micelle

4- Colloidal-sized cluster



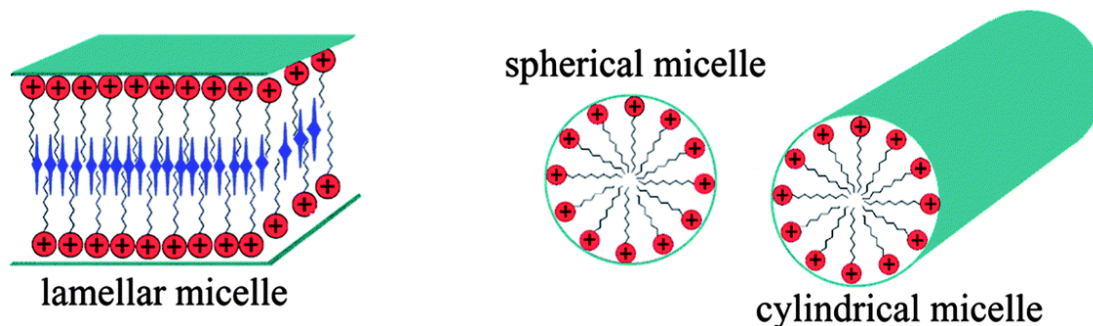
شکل ۱-۴. توزیع مولکول‌های سورفکتانت در غلظت‌های (a) کمتر و (b) بیشتر از غلظت CMC [۱۰]

به طور متوسط مایسل‌ها از تجمع حداقل ۵۰ تا ۱۰۰ تک مولکول یا مونومر^۱ سورفکتانت ایجاد می‌شوند. غلظت CMC به عنوان یک مبنای مهم جهت کمی‌سازی خواص سورفکتانت مورد توجه است زیرا روند تعدادی از خواص محلول علاوه بر کشش سطحی، مانند هدایت الکتریکی و فشار اسمزی در محدوده‌ی این غلظت تغییر می‌نماید.

متداول‌ترین شکل تجمع مایسل‌ها به صورت کروی^۲ (شکل ۱-۵) است که هسته‌ی آنها قابلیت انحلال یک فاز امتزاج‌ناپذیر همچون نفت را در فاز پیوسته‌ی آب دارد که در اصطلاح به آنها مایسل Swollen اطلاق می‌گردد. این افزایش چشم‌گیر خاصیت انحلال‌پذیری ناشی از عملکرد سورفکتانت است در حالی که آب و نفت به خودی خود انحلال‌پذیری بسیار اندکی در یکدیگر دارند. ساختار هسته در ماکرو/میکرو/نانوامولسیون‌های نفت-در-آب (فاز پیوسته آب) این‌گونه است که مولکول‌های سورفکتانت از دنباله‌ی آبگریز خود به یکدیگر می‌پیوندند تا قطرات نفت را در شبکه‌ی خود جای دهند؛ در حالی که سر قطبی سورفکتانت بیرون قرار می‌گیرد. این ساختار برای امولسیون‌های آب-در-نفت برعکس است؛ یعنی مایسل از طریق چسبیدن سر قطبی مولکول‌های سورفکتانت به یکدیگر

1- Monomer
2- Spherical

تشکیل می‌شود. از اشکال دیگر مایسل‌ها می‌توان به استوانه‌ای^۱ و خطی^۲ اشاره نمود که در شکل ۱-۵ قابل مشاهده است [۱۱].



شکل ۱-۵. انواع شکل‌های مایسل [۱۲]

۱-۳- میکروامولسیون‌ها و نانوامولسیون‌ها

در حالت کلی، امولسیون به صورت یک فاز پراکنده^۳ تعریف می‌شود که حداقل یک سیال امتزاج ناپذیر (فاز پراکنده) درون یک سیال دیگر (فاز پیوسته) به صورت همگن پراکنده شود. امولسیون یک عبارت کلی است و بر مبنای معیارهای مختلف می‌توان آن را دسته‌بندی نمود. ماکروامولسیون‌ها، میکروامولسیون‌ها و نانوامولسیون‌ها از مهم‌ترین انواع امولسیون‌ها به شمار می‌آیند. ماکروامولسیون دارای شعاع ذرات فاز پراکنده بیش از ۱۰۰ نانومتر است و از نظر ترمودینامیکی ترکیبی ناپایدار به شمار می‌رود. نانوامولسیون نیز از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است که اجزای فاز پراکنده‌ی آن شامل قطرات کروی با شعاع کمتر از ۱۰۰ نانومتر در فاز پیوسته توزیع گشته‌اند. میکروامولسیون‌ها نیز دارای شعاع ذرات فاز پراکنده کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند اما به صورت ترمودینامیکی پایدارند.

همان‌طور که بیان شد قطر ذرات فاز پراکنده هم در میکروامولسیون‌ها و هم در نانوامولسیون‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است که ممکن است تشخیص اینکه یک فاز کلوییدی ایجاد شده

1- Cylindrical
2- Lamellar
3- Dispersion

میکروامولسیون است یا نانوامولسیون دشوار شود. دلیل اصلی ایجاد سردرگمی در تمایز میکروامولسیون‌ها از نانوامولسیون‌ها این است که ابعاد ذرات آنها متفاوت از مفاهیم میکرومتر و نانومتر بکار رفته در واژه‌های آنها است. پیشوندهای میکرو و نانو به ترتیب به اندازه ذرات 10^{-6} و 10^{-9} اطلاق می‌گردند. تصور ابتدایی این است که ذرات نانوامولسیون بایستی نسبت به ذرات میکروامولسیون کوچک‌تر باشند؛ درحالی‌که در عمل این برداشت صحیح نیست و قطر ذرات هر دو کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. دلیل این اختلاف به زمان ارائه این دو واژه برمی‌گردد. توضیح بیشتر این‌که مطابق جستجویی که در پایگاه علمی اسکوپوس^۱ در آگوست ۲۰۱۶ انجام شد، واژه میکروامولسیون برای نخستین بار در دهه ۴۰ میلادی و عبارت نانوامولسیون در دهه‌های بعد آن در مقالات به کار گرفته شده است. اما واژه‌ی نانوامولسیون پس از پیدایش مفهوم نانو تکنولوژی در دهه‌های اخیر وارد متون علمی شده است. در نتیجه، فازهای پراکنده‌ی کلوییدی که به‌عنوان نانوامولسیون در پژوهش‌های امروزی شناخته می‌شود، پیشتر از این دوره نیز ساخته و استفاده شده‌اند اما عبارات دیگری برای نام‌گذاری آنها به کار رفته است؛ همچون امولسیون‌های بسیار ریز، امولسیون‌های با اندازه زیر میکرون یا مینی‌امولسیون‌ها.

تفاوت اصلی بین ساختارهای نانوامولسیون‌ها و میکروامولسیون‌ها به پایداری ترمودینامیکی آنها باز می‌گردد: نانوامولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند، در نتیجه به‌صورت خودبخودی^۲ تشکیل نمی‌شوند؛ به عبارت دیگر برای ایجاد شدن احتیاج به اعمال انرژی خارجی نظیر هم‌زدن، مخلوط کردن و هم‌گن‌سازی دارند که با گذشت زمان نانوامولسیون‌ها تمایل دارند با تفکیک به اجزای سازنده‌شان به حالت پایدار درآیند. درحالی‌که میکروامولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند و تا زمانی که شرایط ترمودینامیکی همچون دما ثابت باشد به پایداری خود ادامه می‌دهند [۱۳].

در ادامه به تشریح دقیق‌تر مفاهیم تعادل، پایداری و انواع آن پرداخته می‌شود.

1- Scopus
2- Spontaneous

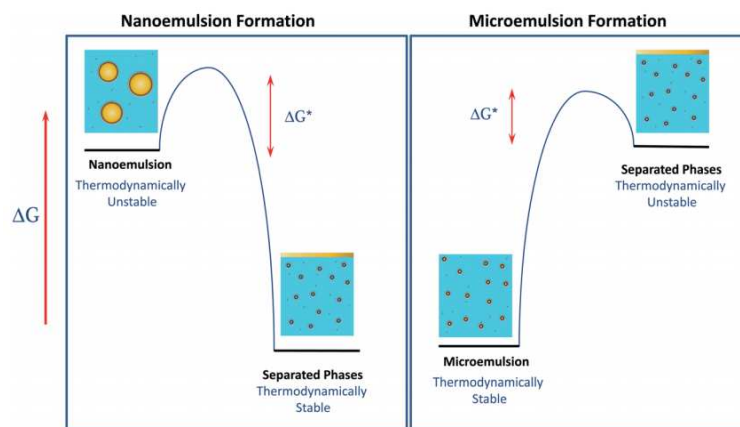
۱-۴- تعادل و پایداری در یک سیستم

مفاهیم تعادل^۱ و پایداری^۲ با یکدیگر تفاوت دارند. هنگامی یک سیستم بسته به تعادل می‌رسد که هیچ تغییر ماکروسکوپی در آن رخ ندهد. حال سوال این است که منظور از تغییرات ماکروسکوپی چیست و چقدر باید به سیستم فرصت داد تا به تعادل برسد؟ برخی از این تغییرات ماکروسکوپی که قابل اندازه‌گیری هستند عبارت‌اند از: دما، فشار، تعداد و حجم فازها، رنگ، pH، کدورت، شفافیت نسبت به نور^۳، هدایت الکتریکی و شاخص انکساری^۴ نوری. چنانچه تعدادی از این متغیرها با گذشت زمان اندازه‌گیری شوند و نتیجه به سمت همگرا شدن^۵ باشد، احتمال ایجاد تعادل در سیستم بالا خواهد بود؛ درحالی‌که سیستم ممکن است هنوز به پایداری نرسیده باشد. ممکن است درک ایجاد شرایط پایدار از دید ترمودینامیکی کمی دشوار به نظر برسد ولی اهمیت آن در مطالعات میکرومولسیون کلیدی است. آنچه مشخص است سیستم شامل سورفکتانت-نفت-آب و به صورت بسته در یک ظرف است که در تماس با منبع حرارت قرار دارد. در این شرایط، تابع ترمودینامیکی طبیعی انرژی آزاد گیبس^۶ است. شرط لازم و کافی برای حداقل مقدار این تابع است که معیار تعادل مستمر را مشخص می‌نماید. نتیجه‌ی بحث، اصل لوشاتولیه^۷ است که بیان می‌دارد معیار پایداری سیستم این است که فرآیندهای خودبه‌خودی که توسط هر انحراف از تعادل به وجود می‌آیند، در جهتی باشند که سیستم را به تعادل بازگردانند [۱۳].

1- Equilibrium
2- Stability
3- Translucency
4- Birefringence
5- Convergent
6- Gibbs
7- Le Chatelier

۱-۴-۱- مفهوم پایداری ترمودینامیکی

شکل ۱-۶ نمودار انرژی آزاد را برای دو ترکیب نانوامولسیون و میکروامولسیون نشان می‌دهد. برای نانوامولسیون‌ها، انرژی آزاد نانوامولسیون (فاز پراکنده در فاز پیوسته) بالاتر از انرژی آزاد فازهای مجزا (آب و نفت) است و مفهوم‌اش این است که نانوامولسیون از نظر ترمودینامیکی یک ترکیب ناپایدار است. از سوی دیگر، انرژی آزاد تشکیل یک میکروامولسیون پایین‌تر از سطح انرژی فازهای مجزای آن است که مفهوم پایداری از نظر ترمودینامیکی را در بردارد [۱۴].



شکل ۱-۶. تصویر شماتیک تغییرات انرژی آزاد ساخت میکروامولسیون و نانوامولسیون [۱۴]

۱-۴-۲- مدل‌سازی ریاضی تغییرات انرژی آزاد گیبس

تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به ایجاد یک فاز کلوییدی پراکنده در فاز امتزاج‌ناپذیر دیگر، شامل دو عبارت انرژی آزاد بین‌سطحی^۱ (ΔG_I) و آنتروپی چیدمان^۲ ($T\Delta S_{\text{config}}$) است [۱۴] که در ادامه به آنها اشاره شده است:

1- Interfacial free energy
2- Configuration entropy

$$\Delta G_{\text{formation}} = \Delta G_I - T\Delta S_{\text{config}} \quad (3-1)$$

در دما، فشار و پتانسیل شیمیایی ثابت، عبارت انرژی آزاد در معادله (۴-۱) حاصل ضرب افزایش مساحت تماس بین دو فاز آب و نفت (ΔA) و کشش بین سطحی دو فاز (σ) است:

$$\Delta G_I = \sigma \Delta A \quad (4-1)$$

عبارت انرژی آزاد بین سطحی همواره مثبت است زیرا هر دو پارامترهای مساحت تماس و کشش بین سطحی مثبت هستند. در نتیجه، این عبارت همواره در برابر تشکیل یک فاز کلوییدی مقاومت می نماید.

عبارت آنتروپی چیدمان بستگی به تعداد راه های مختلفی دارد که فاز نفت می تواند در سیستم میکرومولسیون قرار داده شود. این عبارت همواره منفی است زیرا تعداد آرایش هایی که در دسترس فاز نفت است تا در وضعیت تشکیل میکرومولسیون قرار گیرد همواره بیشتر از حالت غیرمولسیونی است. در نتیجه، این عبارت همواره در جهت مطلوب برای تشکیل میکرومولسیون عمل می نماید. معادله (۵-۱)، بیانگر رابطه ریاضی آ است که می تواند از آنالیز آماری حالت های مذکور یعنی پراکندگی و مجزا بودن به دست آید:

$$\Delta S_{\text{config}} = -\frac{nk}{\alpha} (\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)) \quad (5-1)$$

که در آن، k ثابت بولتزمن^۱، n تعداد ذرات فاز پراکنده در سیستم کلوییدی و α کسر حجمی فاز پراکنده است. آنالیز مذکور فرض می نماید که کشش بین سطحی یک تک جزء^۲ سورفکتانت در اطراف یک ذره نفت، معادل کشش بین سطحی آب و نفت در حالت معمولی^۳ است. اما کشش بین سطحی به انحنای یک تک لایه سورفکتانت بستگی دارد؛ به طوری که کشش بین سطحی هنگامی که

1- Boltzmann

2- Monomer

3- Planar oil-water interfacial tension

تک‌لایه سورفکتانت به انحای بهینه خود برسد، روندی کاهشی دارد. معادله‌ی (۶-۱)، وابستگی کشش بین‌سطحی را به هندسه مولکول‌های سورفکتانت مرتبط می‌سازد:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0) \frac{(r_0 - r)^2}{r_0^2 + r^2} \quad (6-1)$$

که در آن، σ_∞ کشش بین‌سطحی معمولی بین فازهای آب و نفت، σ_0 کشش بین‌سطحی بسیار پایین تک‌لایه سورفکتانت در حالت انحای بهینه و R_0 شعاع ذره در حالتی است که تک‌لایه سورفکتانت در حالت انحای بهینه‌ی خود قرار دارد.

توزیع انرژی آزاد بین‌سطحی با کاهش اندازه ذرات به‌صورت فزاینده‌ای مثبت می‌گردد؛ زیرا مساحت تماس بین دو فاز آب و نفت افزایش می‌یابد. پس این عبارت به عنوان عامل مقابله‌کننده با تشکیل ذرات کلوییدی پراکنده عمل می‌نماید. از سوی دیگر، انرژی آزاد چیدمان به تشکیل میکرومولسیون کمک می‌نماید؛ چرا که مقدار آن با کاهش اندازه ذرات منفی‌تر می‌شود؛ زیرا تعداد حالت‌های گوناگونی که ذرات می‌توانند به خود بگیرند (سازماندهی شوند) افزایش می‌یابد. با این وجود، تغییرات کلی انرژی آزاد با کاهش اندازه ذرات کماکان مثبت است زیرا عبارت انرژی آزاد بین‌سطحی بر عبارت آنتروپی چیدمان غلبه دارد. به دیگر سخن، فاز نانومولسیون با کاهش اندازه ذرات به‌صورت ترمودینامیکی ناپایدارتر می‌شود که برای تشکیل آن نیاز به انرژی خارجی وجود دارد. اما تشکیل فاز میکرومولسیون بایستی در اثر حضور یک سورفکتانت مناسب به منظور کاهش کشش بین‌سطحی و بدون نیاز به اعمال نیروی خارجی باشد تا انرژی آزاد بین‌سطحی کمتر از آنتروپی چیدمان شود و انرژی آزاد گیبس منفی شود. در این صورت، میکرومولسیون به‌صورت خودبخودی تشکیل می‌شود. همچنین مطابق شکل ۶-۱ از آنجایی که انرژی آزاد فاز کلوییدی میکرومولسیون کمتر از انرژی آزاد فازهای مجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن است، در نتیجه میکرومولسیون از نظر ترمودینامیکی پایدار است [۱۴].

۱-۴-۳- مفهوم پایداری سینتیکی

پایداری ترمودینامیکی مربوط به یک وضعیت مشخص (در اینجا یک فاز پراکنده‌ی کلوییدی) از تفاوت انرژی آزاد آن با انرژی آزاد وضعیت مرجع آن (فازهای جداگانه‌ی آب و نفت) تعیین می‌گردد. هر سیستم تمایل دارد تا به پایین‌ترین سطح انرژی خود در شرایط معین دما و ترکیب اجزا بازگردد. اما هنگامی که یک سیستم تمایل دارد در یک وضعیت شبه پایدار^۱ برای مدت طولانی قرار داشته باشد، می‌توان آن را از نظر سینتیکی پایدار نامید. به طور معمول، پایداری سینتیکی از طریق دو عامل قابل دستیابی است:

۱. ایجاد سدهای انرژی^۲: چنانچه هرگونه انرژی فعال سازی^۳ (سدهای انرژی) باعث ایجاد جدایی بین دو وضعیت مشخص گردد، دگرگونی یک وضعیت به وضعیت دیگر را به تاخیر می‌اندازد.
۲. پدیده‌های انتقال جرم: نرخ دگرگونی^۴ یک وضعیت به وضعیت دیگر توسط سرعتی تعیین می‌گردد که در آن مواد موجود می‌توانند خودشان را به چیدمان جدید، آرایش مجدد^۵ دهند که بستگی به پدیده‌های نفوذ مولکولی^۶ یا همرفت^۷ دارد که توسط آنها، سرعت حرکت اجزا تعیین می‌گردد.

سرعت تشکیل یک میکرومولسیون بستگی به سرعت حرکت مولکول‌های نفت دارد که از فاز مجزای نفت حین عملیات هم‌زدن به فاز پیوسته‌ی آب و از آنجا به درون مایسل‌ها وارد می‌شوند. مولکول‌های بزرگ‌تر نفت، کندتر از مولکول‌های کوچک‌تر وارد فاز آب می‌گردند. در عمل ممکن است یک میکرومولسیون به دلیل وجود سدهای انرژی و همچنین پدیده‌های انتقال جرم با سرعت کم، به صورت خودبخودی تشکیل نشود که در این صورت علی‌رغم وجود سورفکتانت، ساخت

1- Metastable
2- Energy barriers
3- Activation energy
4- Conversion rate
5- Rearrange
6- Diffusion
7- Convection

میکرومولسیون نیازمند اعمال انرژی خارجی همچون هم‌زدن مکانیکی^۱ یا افزایش درجه حرارت سیستم نیز هست.

یک نانومولسیون یک سیستم کلوییدی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است که به هر حال در مرور زمان بسته به میزان پایداری سینتیکی‌اش به اجزای تشکیل دهنده‌ی خود خواهد شکست؛^۲ گرچه این مدت خیلی طولانی باشد. همان‌گونه که ذکر شد این زمان به وجود سدهای انرژی و سرعت انتقال جرم فاز پراکنده بازمی‌گردد که خود به تماس‌های ذره-ذره، جابجایی براونی^۳، نرخ برش اعمال شده و نیروهای گرانشی وابسته است [۱۴].

۱-۵- تشخیص میکرومولسیون‌ها از نانومولسیون‌ها

روش‌های مناسب آنالیز لازم است تا نوع و ساختار فاز کلوییدی تشکیل شده از اختلاط اجزای آب، هیدروکربن و سورفکتانت به صورت دقیق شناسایی گردد. تعدادی از این آنالیزها عبارت‌اند از: روش‌های میکروسکوپی (مانند نور، الکترون یا نیروی اتمی^۴)، پراکندگی (مانند نور، اشعه‌ی ایکس یا نوترون)، هدایت الکتریکی، رئولوژی و تشدید مغناطیسی هسته‌ای^۵.

۱-۵-۱- ترکیب اجزا

برای تشکیل میکرومولسیون به نسبت سورفکتانت به نفت^۶ (SOR) بیشتری به نسبت تشکیل نانومولسیون نیاز است. همچنین به‌طور متداول، نانومولسیون‌ها می‌توانند از گستره‌ی وسیعی از سورفکتانت‌ها تهیه شوند؛ درحالی‌که برای تشکیل میکرومولسیون‌ها معمولاً از سورفکتانت‌های با مولکول کوچک استفاده می‌شود زیرا آنها قادرند کشش بین‌سطحی بسیار پایین ایجاد نمایند [۱۴].

1- Mechanical agitation
2- Breakdown
3- Brownian motion
4- Atomic Force Microscopy (AFM)
5- Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
6- Surfactant-to-oil ratio

۱-۵-۲- ابعاد ذره

همان‌گونه که بیان شد، به صورت متعارف نانوامولسیون‌ها و میکرومولسیون‌ها از نظر ذره، هر دو دارای ابعاد کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند [۱۴]. گرچه در برخی مراجع، مقادیر مختلفی مانند ۵۰۰ نانومتر [۱۵] و ۲۰۰ نانومتر [۱۶] به‌عنوان حد بالای ذرات نانوامولسیون‌ها معرفی شده است، اما حد بالای ۱۰۰ نانومتر عمومیت دارد [۱۷].

در عمل، چنانچه اندازه ذرات یک فاز کلوییدی از ابعاد میکرو به نانو کاهش یابد، تغییر قابل ملاحظه‌ی خاصی در خواص شیمی-فیزیکی یا ترمودینامیکی آن ایجاد نمی‌شود. با این حال برخی شاخص‌ها را می‌توان در نظر گرفت تا به واسطه‌ی آن بتوان تمایز مشخصی بین نانوامولسیون‌ها و امولسیون‌های متداول قائل شد:

۱-۵-۲-۱- خواص نوری

رنگ یک فاز کلوییدی به‌صورت تا حدودی شفاف^۱ یا کمی شفاف^۲ در می‌آید چنانچه شعاع ذرات آن کمتر از ۳۰ تا ۳۵ نانومتر گردد.

۱-۵-۲-۲- پایداری گرانشی^۳

پایداری یک فاز کلوییدی با کاهش شعاع ذرات فاز کلوییدی به زیر ۹۰ نانومتر افزایش می‌یابد؛ جایی که حرکت براونی بر نیروی گرانشی غلبه می‌کند.

در یک تعریف متداول بر اساس مفهوم نانوفناوری، بایستی میانگین اندازه ذرات نانوامولسیون کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، اما یکی از دلایل بروز اختلاف در پژوهش‌ها این است که به‌صورت یکسان و دقیق مشخص نیست کدام میانگین مورد نظر است: میانگین Z ، میانگین وزنی-رقمی (Γ_{10})، میانگین

1- Transparent
2- Translucent
3- Gravitational stability

وزنی-سطحی (F32) یا میانگین وزنی-حجمی (F43). اگر از بین این روش‌ها تکنیکی که بالاترین مقدار میانگین را در مقایسه با سایر آنها ارائه می‌نماید مبنای مقایسه قرار گیرد، آن‌گاه چنانچه میانگین محاسبه‌شده با استفاده از این روش کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد با قطعیت می‌توان گفت که فاز کلوییدی تولید شده نانوامولسیون یا میکروامولسیون و نه امولسیون (ماکروامولسیون) معمولی است. یک راه برای تشخیص احتمالی فاز میکروامولسیون از نانوامولسیون، توزیع اندازه ذرات است. چنانچه این توزیع دارای یک گستره نازک^۱ باشد فاز تشکیل شده میکروامولسیون است؛ اما چنانچه توزیع مذکور دارای یک گستره وسیع یا چندین گستره نازک^۲ بود، به احتمال زیاد فاز نانوامولسیون تشکیل شده است [۱۴].

۱-۵-۳- ساختار ذره

ذرات تشکیل دهنده نانوامولسیون‌ها تمایل دارند به صورت کروی باشند زیرا کشش بین‌سطحی (σ) به نسبت بالا و شعاع ذره (r) نیز در واقع کم است. در نتیجه، مطابق معادله (۷-۱) فشار لاپلاس ذره بالاست و شرایط برای کاهش مساحت بین‌سطحی و ایجاد سطح کروی برای حجم مشخصی از ماده فراهم می‌شود.

$$\Delta P_L = \frac{2\sigma}{r} \quad (7-1)$$

از سوی دیگر، ذرات میکروامولسیون می‌توانند کروی یا غیر کروی باشند؛ بسته به انحنای بهینه تک‌لایه‌ی سورفکتانت و مقدار فاز هیدروکربن وارد شده در سیستم. دلیل این امر، کشش بین‌سطحی پایین سیستم میکروامولسیون است که امکان تشکیل ساختارهای غیر کروی نظیر مارپیچ را ایجاد می‌نماید زیرا مولکول سورفکتانت در این سیستم می‌تواند خود را با شرایط انباشتگی^۳ بهینه تطبیق

1- Single narrow peak
2- Multiple narrow or broad peak
3- Packing

دهد. با توجه به این تفاوت، چنانچه با استفاده از ابزار تصویربرداری بتوان ساختار سیستم را مشاهده نمود، می‌توان تفاوت بین نانوامولسیون و میکروامولسیون را تشخیص داد [۱۴].

۱-۵-۴- روش ساخت

در عمل می‌توان میکروامولسیون‌ها را به‌صورت خودبخودی در دمایی مشخص و بدون اعمال انرژی خارجی با حضور حداقل اجزای آب، سورفکتانت و هیدروکربن تشکیل داد زیرا همان‌گونه که بیان شد این سیستم به‌صورت ترمودینامیکی پایدار است. البته ممکن است به‌دلیل محدودیت‌های نرخ پایین انتقال جرم یا سدهای انرژی سینتیکی نیاز به اعمال انرژی خارجی (نظیر گرما یا هم‌زدن مکانیکی) باشد تا بتوان با استفاده از این انرژی بر محدودیت‌های مذکور غلبه کرد و میکروامولسیون را ساخت. اما نانوامولسیون‌ها همواره نیاز به اعمال انرژی خارجی دارند زیرا این سیستم‌ها به‌صورت ترمودینامیکی پایدار نیستند. یکی از کارکردهای متداول اعمال انرژی خارجی، غلبه بر انرژی آزاد مثبت است که باعث افزایش مساحت تماس بین آب و نفت می‌شود. انرژی‌های خارجی برای ساخت نانوامولسیون‌ها به انواع انرژی‌های با شدت زیاد^۱ (همچون امواج فراصوت) و انرژی‌های با شدت پایین^۲ (همچون امولسیون‌سازی خودبخودی یا حرارت‌دهی تا دمای دگرگونی فازی^۳) تقسیم می‌شوند. البته در اثر استفاده از روش‌های با انرژی پایین، ممکن است میکروامولسیون تشکیل شود. برای تفکیک، چنان‌چه برای ساخت سیستم کلوییدی از نسبت‌های بالای سورفکتانت به نفت استفاده شود به احتمال قوی میکروامولسیون و در غیر این صورت نانوامولسیون خواهیم داشت [۱۴].

1- High energy methods
2- Low energy methods
3- Phase inversion temperature

۱-۵-۵- پایداری طولانی مدت

یک سیستم میکروامولسیون به صورت ترمودینامیکی پایدار است؛ به دیگر سخن تا زمانی که شرایط ترمودینامیکی (نظیر ترکیب یا دمای نگهداری) خود را حفظ نماید، سیستم میکروامولسیون نیز پایدار خواهد بود. اما نانوامولسیون به صورت ترمودینامیکی ناپایدار است؛ گرچه ممکن است از نظر سینتیکی دارای پایداری طولانی مدت باشد که زمان شکست آن به ارتفاع سد انرژی ایجاد شده بین سیستم نانوامولسیون (آب-نفت-سورفکتانت) و حالت‌های مجزای آن (آب و نفت) دارد. به صورت متداول، مقدار انرژی 20 kT^1 برای ایجاد سد انرژی جهت تولید نانوامولسیون با پایداری طولانی مدت لازم است. ارتفاع سد انرژی تولید شده به برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی و کلوییدی (مانند نیروهای الکترواستاتیکی) بستگی دارد. نرخ شکسته شدن ذرات امولسیون توسط تناوب تماس ذرات نفت با یکدیگر مشخص می‌شود که تابع سازوکارهای اولیه‌ی تماس ذره-ذره همچون حرکت براونی، نرخ برشی اعمال شده^۲ و نیروهای جاذبه‌ای است.

سازوکارهای شیمی-فیزیکی مختلفی می‌توانند باعث شکست یک سیستم امولسیون به فازهای مجزای تشکیل دهنده‌ی آن شوند که در بخش بعد به معرفی آنها پرداخته می‌شود. نرخ شکست نانوامولسیون به ترکیب سیستم (نوع نفت، نوع سورفکتانت، غلظت اجزای سازنده، pH، مقاومت یونی و نوع حلال) و شرایط محیطی آن (دما و نیروهای اعمال شده) بستگی دارد [۱۴].

۱-۶- فرآیندهای شکسته شدن انواع امولسیون‌ها

۱-۶-۱- Sedimentation و Creaming

این فرآیند نتیجه‌ی نیروهای خارجی مانند جاذبه و سانتریفیوژ است. هنگامی که چنین نیروهایی بر حرکت براونی القا شده در اثر حرکت جنبشی ناشی از حرارت ذرات امولسیون غلبه نماید،

1- Standard unit of thermal energy

2- Applied shear

یک گرادیان غلظت در سیستم ایجاد می‌شود که منجر به حرکت سریع‌تر ذرات درشت‌تر به بالا (چنانچه دانسیته‌ی آنها کمتر از دانسیته‌ی محیط باشد) یا به پایین (در صورتی که دانسیته‌ی آنها بیش از دانسیته‌ی محیط باشد) می‌گردد که به ترتیب به‌عنوان پدیده‌های Creaming و Sedimentation شناخته می‌شوند. اگر ابعاد ذرات فاز پراکنده کمتر از ۹۰ نانومتر تشکیل شود، آن‌گاه از رخداد این پدیده جلوگیری می‌شود.

۱-۶-۲ - Flucculation

این پدیده به دلیل تجمع^۱ ذرات امولسیون (بدون هیچ تغییری در اندازه ذرات) در واحدهای بزرگ‌تر رخ می‌دهد که نتیجه‌ی جاذبه‌ی واندروالس^۲ است که در سیستم‌های پراکنده عمومیت^۳ دارد. این پدیده هنگامی اتفاق می‌افتد که نیروی دافعه‌ی کافی برای دور نگه داشتن ذرات فاز پراکنده در فاصله‌ای وجود نداشته باشد که در آن بازه نیروی جاذبه‌ی واندروالس ضعیف باشد. استفاده از یک سورفکتانت به عنوان عامل امولسیون‌ساز جهت ایجاد نیروی دافعه‌ی قوی جهت مقابله با این پدیده موثر است.

۱-۶-۳ - Disproportionation یا Oswald ripening

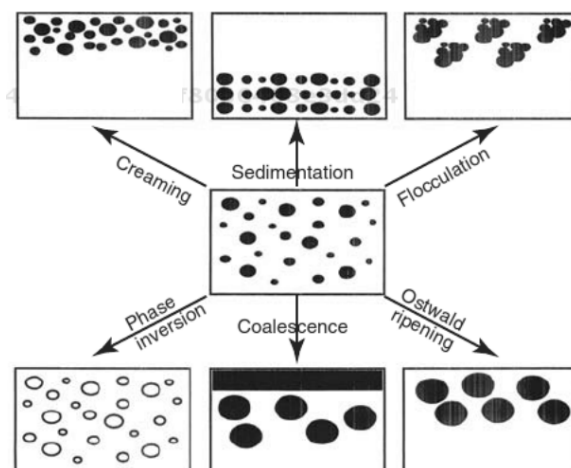
انحلال محدود فازهای مایع منجر به پیدایش این پدیده می‌گردد. در حالت عادی، فازهای مایع معمولاً در یکدیگر امتزاج‌ناپذیر هستند ولی با حضور سورفکتانت و از طریق ایجاد امولسیون می‌توان ذرات یک فاز را در فاز دیگر پراکنده کرد. با گذشت زمان، چنانچه ذرات کوچک‌تر در اثر دیفیوژن^۴ مولکول‌های آنها در توده‌ی^۵ سیال پیوسته ناپدید گردند و ذرات درشت‌تر راسب شوند باعث ایجاد چنین پدیده‌ای می‌گردند. در این صورت، توزیع اندازه‌ی ذرات به سمت مقادیر بزرگ‌تر سوق داده

1- Aggregation
2- van der Waals
3- Universal
4- Difusion
5- Bulk

می‌شود. استفاده از فاز نفتی که انحلال‌پذیری آن در آب بسیار محدود است از ناپایداری امولسیون در اثر این پدیده محافظت می‌نماید.

۱-۶-۴ - Coalescence

در صورتی که فیلم مایع بین ذرات دچار نازک شدن یا پارگی^۱ گردد، دو یا چند ذره به یک ذره بزرگ‌تر امتزاج^۲ می‌نمایند. حد پیشروی این پدیده تا جدایش کامل فازی است. همچنین نیروی عامل آن نیز نوسانات شدید^۳ فیلم یا سطح ذره است که باعث نزدیکی ذرات در حدی می‌شود که نیروی جاذبه‌ی واندروالس تاثیرگذار شود که در نتیجه منجر به ممانعت از جدایش ذرات می‌شود. شکل ۷-۱ انواع فرآیندهای منجر به شکسته شدن امولسیون را به تصویر می‌کشد [۱۳].



شکل ۷-۱. پدیده‌های مختلف شکسته شدن امولسیون [۱۳]

۱-۷-۷ - جز هیدروکربن در فاز آلی ترکیب میکروامولسیون/نانوامولسیون

یکی از معیارهای مهم ارزیابی روش‌های ازدیاد برداشت، توجه به جنبه‌های اقتصادی آن است. در این راستا باید توجه نمود که اجزای تشکیل دهنده‌ی میکرو/نانوامولسیون به گونه‌ای انتخاب شوند

1- Disruption
2- Fusion
3- Fluctuation

که علاوه بر کارایی فنی، توجیه‌پذیری اقتصادی نیز مورد توجه قرار گیرد. یکی از این اجزا، فاز هیدروکربن (نفت) ترکیب است. استفاده از گزینه‌های با هزینه‌ی بالا نظیر نفت خام مقرون به صرفه نیستند؛ چرا که نمی‌توان پذیرفت که نفت خام تولیدشده به صورت میکرو/نانوامولسیون درآید و برای تولید نفت خام به جامانده در مخزن دوباره به آن تزریق شود. تاکنون گزینه‌های مختلفی به عنوان فاز هیدروکربن پیشنهاد شده‌اند. اما در این رساله، برای نخستین بار گازوییل زیستی^۱ به عنوان یک فاز هیدروکربنی جدید جهت ساخت فرمولاسیون میکروامولسیون معرفی و ارزیابی شده است.

۸-۱- گازوییل زیستی

گازوییل زیستی یا همان منو الکیل استر، نوعی سوخت پاک است که از منابع تجدیدپذیر طبیعی مانند روغن‌های گیاهی ساخته می‌شود. این سوخت پایه‌ی گیاهی دارد و قابل تجزیه بیولوژیکی است. از این سوخت می‌توان به جای گازوییل یا در ترکیب با آن در موتورهای دیزلی با حداقل تغییرات لازم استفاده نمود؛ با این تفاوت که آلودگی کمتری نسبت به نمونه فسیلی مشابه دارد زیرا تولید منواکسید و هیدروکربن‌های نسوخته‌ی آن کمتر است.

فرآیند مرسوم ساخت گازوییل زیستی به نام Transesterification شناخته می‌شود که در آن ابتدا روغن گیاهی عبور داده شده از فیلتر، با قلیا واکنش داده می‌شود تا اسیدهای چرب آزاد آن از بین بروند. سپس، محصول با یک الکل (معمولاً متانول) و یک کاتالیزور (معمولاً هیدروکسید سدیم یا پتاسیم) ترکیب می‌شود. تری‌گلیسریدهای روغن برای تشکیل استرها و گلیسرول واکنش شیمیایی می‌دهند و سپس از یکدیگر جدا می‌شوند تا پس از تصفیه، مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از منابع تامین روغن‌های گیاهی، روغن‌های سوخته‌ی آشپزخانه هستند [۱۸].

این ماده‌ی با ارزش کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارد [۱۹]. محدودیت اصلی بهره‌گیری از این ماده در مقیاس صنعتی، می‌تواند تامین آن باشد که با توجه به پیشرفت‌های

1- Biodiesel

روزافزون فناوری‌های تولید گازوییل زیستی، این نگرانی رفع شدنی است؛ به شرط آنکه منبع ماده‌ی اولیه مورد نیاز تولید این ماده روغن‌های مصرف شده و نه کشت گیاهان جهت استحصال روغن‌های گیاهی باشد که از تخریب محیط زیست نیز جلوگیری شود.

۹-۱- رفتار فازی میکروامولسیون‌ها

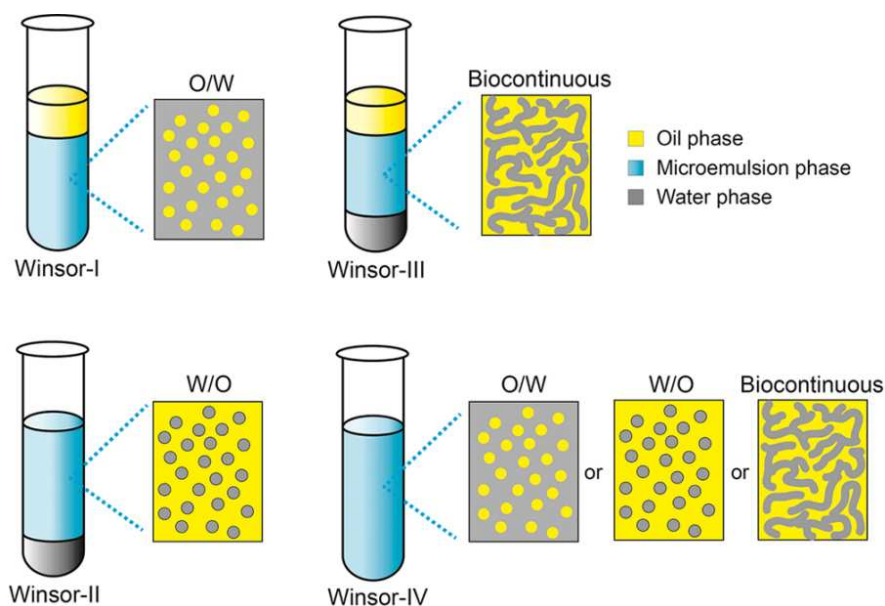
برای نخستین بار Hoar و Schulman در سال ۱۹۴۳ واژه‌ی میکروامولسیون را به کار بردند [۲۰]. رفتار فازی سورفکتانت‌ها، مهم‌ترین شاخص ارزیابی کارآیی آنها برای کاربرد در روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت است. مطالعات رفتار فازی میکروامولسیون‌ها شامل مجموعه‌ای از آزمایشات است که رفتار آنها در شرایط مختلف ترمودینامیکی و سینتیکی تحت تاثیر عوامل گوناگون ارزیابی می‌گردد. در این مطالعات، پارامترهای مختلف همچون دما، شوری، غلظت و نوع سورفکتانت، نسبت فازهای آب و نفت، pH، غلظت یون‌ها و فشار بر نوع و حجم میکروامولسیون تشکیل شده در سیستم بررسی می‌گردند. آنچه از نتایج این آزمایشات به دست می‌آید ترکیب بهینه‌ای است تا در شرایط سیستم مورد مطالعه، کارآمدترین فرمولاسیون میکروامولسیون باشد که دارای کمترین کشش بین‌سطحی است [۲۱]. همچنین از آنها به منظور غربال‌گری سورفکتانت‌های مختلف و یافتن بهترین ترکیب برای پیاده‌سازی فرآیندهای ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در یک مخزن با ویژگی‌های مختص خودش بهره گرفته می‌شود [۲۲].

۹-۱-۱- دسته‌بندی میکروامولسیون‌ها

مهم‌ترین دسته‌بندی میکروامولسیون‌ها، تقسیم‌بندی Winsor (شکل ۱-۸) در سال ۱۹۴۸ است [۲۳] که در مطالعات رفتار فازی کاربرد بسیاری دارد. او چهار مدل برای میکروامولسیون‌ها ارائه نمود که هم‌اکنون مبنای اصلی تقسیم‌بندی آنهاست. مدل‌های چهارگانه برحسب نوع فازهای پراکنده و پیوسته، به انواع ۱ تا ۴ نام‌گذاری می‌شوند که شامل میکروامولسیون نفت-در-آب (نوع ۱ یا (-) II)،

آب-در-نفت (نوع ۲ یا II (+))، به صورت یک فاز میانه^۱ (مستقل) در وسط فازهای آب و نفت (نوع ۳ یا III) و تماماً پیوسته^۲ (نوع ۴ یا IV) که کل سیستم به فاز میکرومولسیون تبدیل می‌شود [۲۳].

عوامل مختلفی می‌توانند نوع میکرومولسیون را تغییر دهند. این پدیده تغییر فاز^۳ نام دارد که با افزایش شوری، نوع میکرومولسیون از ۱ به ۳ و سپس به ۲ تغییر می‌یابد. در شوری‌های کم سورفکتانت انحلال‌پذیری خوبی در فاز آبی دارد؛ در حالی که فاز نفت فاقد مولکول‌های سورفکتانت است و مقداری از آن در هسته‌ی مایسل‌ها محلول می‌گردد. در این حالت سیستم، از دو فاز بیرونی نفت و فاز میکرومولسیون تشکیل شده که به دلیل دانسیته بالاتر در پایین قرار گرفته است. در شوری‌های بالا، میکرومولسیون درون فاز نفت تشکیل می‌شود و فاز آب فاقد مولکول‌های سورفکتانت است. در شوری‌های متوسط، فاز میکرومولسیون مستقل از فازهای آب و نفت به عنوان یک فاز میانه تشکیل می‌شود [۱۰].



شکل ۱-۸. انواع میکرومولسیون‌ها بر مبنای تقسیم‌بندی Winsor [۲۴]

-
- 1- Middle phase
 - 2- Bicontinuous
 - 3- Phase inversion

۱-۹-۲- پارامترهای انحلال پذیری

یکی دیگر از خواص مهم سورفکتانت‌ها پارامتر نسبت انحلال‌پذیری^۱ است که در معادلات (۸-۱) و (۹-۱) ارائه شده است. این خاصیت برای فاز نفت (یا آب) به صورت نسبت حجم نفت V_o (یا حجم آب V_w) انحلال‌یافته در فاز میکرومولسیون به حجم سورفکتانت موجود در این فاز تعریف می‌شود. پارامتر (S) رابطه‌ی نزدیکی با کشش بین‌سطحی (σ) دارد و یکی از روش‌های تخمین آن است که رابطه‌ی Huh آن را در معادله (۱۰-۱) ارائه می‌نماید:

$$S_{mo} = \frac{V_o}{V_s} \quad (۸-۱)$$

$$S_{mw} = \frac{V_w}{V_s} \quad (۹-۱)$$

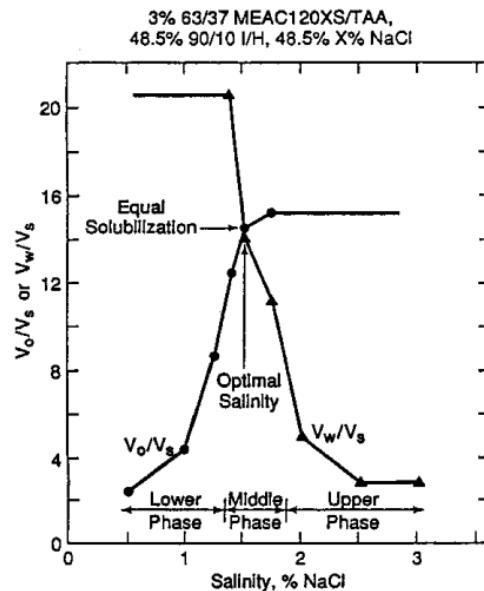
$$\sigma = \frac{C}{S^2} \quad (۱۰-۱)$$

که در آن معمولاً ثابت C برابر مقدار $۰/۳$ در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. این رابطه برای گستره‌ی وسیعی از انواع مواد شیمیایی، شوری و دما صادق است [۱۰]. در این معادلات مشخص است که با افزایش حجم نفت یا آب در میکرومولسیون، پارامتر انحلال‌پذیری بیشتر می‌شود و در این صورت کشش بین‌سطحی کاهش شدیدتری خواهد داشت. در نتیجه، برای ساخت میکرومولسیون نوع ۱ که هدف این رساله است به نظر می‌رسد هرچه منبع هیدروکربن بیشتری در فاز پیوسته‌ی آب به صورت پراکنده درآید، میکرومولسیون محصول کشش بین‌سطحی پایین‌تری خواهد داشت. از نمودارهای کاربردی در مطالعات رفتار فازی، نمودارهای نسبت انحلال‌پذیری آب به سورفکتانت ($\frac{V_w}{V_s}$) و نسبت انحلال‌پذیری نفت به سورفکتانت ($\frac{V_o}{V_s}$) هستند که به صورت تابعی از شوری ترسیم می‌شوند (شکل ۹-۱). شوری بهینه در نقطه‌ی برخورد این دو منحنی رخ می‌دهد. عوامل مختلفی بر جابجایی شوری

1- Solubilization ratio

بهینه و همچنین تغییر نسبت‌های انحلال پذیری تاثیرگذارند: نوع هیدروکربن، نوع کمک-سورفکتانت،

دما، حضور یون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم، ساختار سورفکتانت، فشار و پلیمر [۱۱].



شکل ۹-۱. پارامترهای انحلال پذیری به عنوان تابعی از شوری [۱۱]

لازم به ذکر است که پارامتر نسبت انحلال‌پذیری در این رساله، تنها جهت تخمین کشش بین‌سطحی میکروامولسیون و نفت خام به کار رفت. اما در آزمایشات اصلی رفتار فازی از پارامتر دیگری به نام قابلیت انحلال‌پذیری فاز پراکنده (S_{dis}) استفاده شد که طبق معادله (۱۱-۱) تعریف می‌شود:

$$S_{dis} = \frac{V_{dis}}{V_{con}} \times 100 \quad (11-1)$$

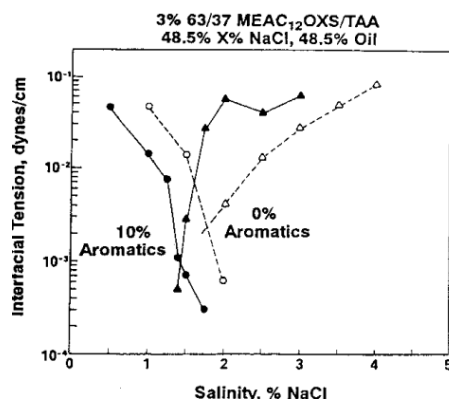
که در آن V_{dis} حجم فاز پراکنده در میکروامولسیون نسبت به V_{con} یعنی حجم فاز پیوسته است. به عبارت دیگر، این پارامتر درصد انحلال‌پذیری فاز پراکنده را در حجم واحد فاز پیوسته در نظر می‌گیرد.

۱-۹-۳- تاثیر عوامل مختلف بر رفتار فازی میکرومولسیون

در ادامه به بررسی تاثیر برخی از این پارامترها پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که اجزای میکرومولسیون در زیربخش‌های این قسمت شامل سورفکتانت از نوع یک ترکیب صنعتی به نام MEAC₁₂OXS، کمک-سورفکتانت از نوع الکل TAA^۱، فاز هیدروکربن نفت خام و نمک کلرید سدیم هستند. به طور حتم ممکن است روند تغییرات برای انواع دیگر اجزای میکرومولسیون متفاوت باشد که در جای خود به تفاوت‌ها اشاره شده است [۱۱].

۱-۳-۹-۱- تاثیر نوع نفت

هنگامی که نسبت ترکیبات آروماتیک نفت افزایش می‌یابد، شوری بهینه و همچنین کشش بین‌سطحی کاهش می‌یابد (شکل ۱-۱۰). همچنین در شرایطی که نسبت ترکیبات آروماتیک در ترکیب نفت کاهش یابد -درحالی که شوری ثابت باشد- سیستم دچار دگرگونی فازی^۲ از میکرومولسیون نوع ۱ به ۳ و سپس ۲ می‌گردد.

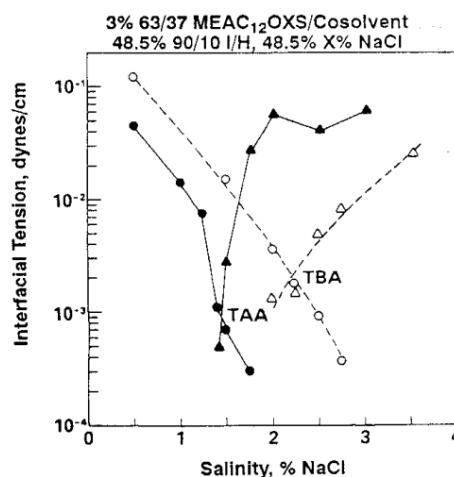


شکل ۱-۱۰. تاثیر نوع نفت بر رفتار فازی سیستم [۱۱]

1- tert-Amyl
2- Phase inversion

۱-۹-۳-۲- تاثیر نوع کمک-سورفکتانت

کمک-سورفکتانت‌ها دو نقش اساسی را ایفا می‌نمایند: کمک به افزایش انحلال‌پذیری سورفکتانت و کنترل گرانیوی سیستم. الکل‌های با وزن مولکولی پایین باعث افزایش انحلال‌پذیری سورفکتانت در فاز آب می‌گردند و الکل‌های با وزن مولکولی بالا باعث افزایش انحلال‌پذیری سورفکتانت در فاز نفت می‌گردند؛ درحالی‌که انحلال‌پذیری را در فاز آب کاهش می‌دهند. کاهش وزن مولکولی الکل (شکل ۱-۱۱) از TAA به TBA، شوری بهینه را به مقادیر بالاتر سوق می‌دهد و همچنین کشش بین‌سطحی را در شوری بهینه افزایش می‌دهد.

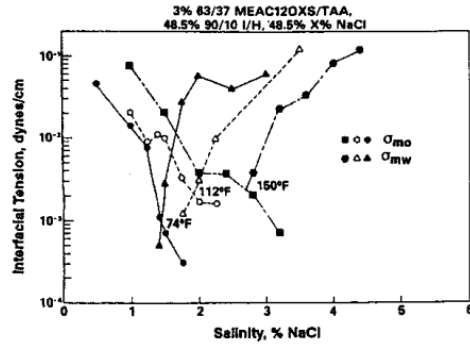


شکل ۱-۱۱. تاثیر تغییر وزن مولکولی الکل بر رفتار فازی سیستم [۱۱]

۱-۹-۳-۳- تاثیر دما

همان‌گونه که از شکل ۱-۱۲ مشخص است، افزایش دما باعث افزایش کشش بین‌سطحی و همچنین شوری بهینه می‌گردد زیرا افزایش دما می‌تواند باعث دگرگونی فازی میکرومولسیون از نوع ۲ به ۳ و سپس نوع ۱ گردد. البته این روند برای همه‌ی سورفکتانت‌ها یکسان نیست و ممکن است برای برخی دیگر به صورت معکوس باشد.

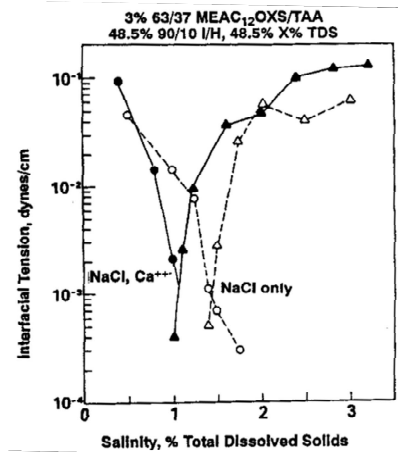
1- tert-Butyl



شکل ۱-۱۲. تاثیر دما بر رفتار فازی سیستم [۱۱]

۱-۹-۳-۴- تاثیر یون‌های ۲ ظرفیتی

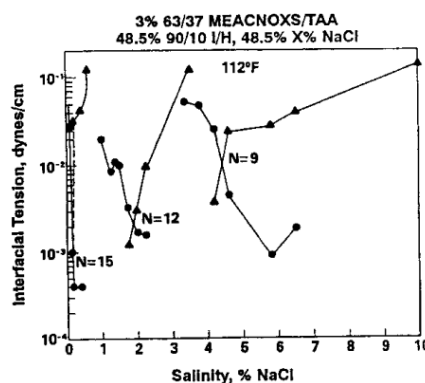
حضور یون‌های ۲ ظرفیتی باعث کاهش شوری بهینه و افزایش کشش بین‌سطحی سیستم می‌شود. این تغییر به دلیل سازگاری^۱ کمتر سورفکتانت در حضور یون‌های دو ظرفیتی است (شکل ۱-۱۳). چنین یون‌هایی می‌توانند باعث تغییر فاز به میکرومولسیون نوع ۲ گردند.



شکل ۱-۱۳. تاثیر حضور یون‌های ۲ ظرفیتی در سیستم بر رفتار فازی آن [۱۱]

۱-۹-۳-۵- تاثیر نوع سورفکتانت

عوامل موثر بر تغییر رفتار فازی سیستم که از تغییر نوع سورفکتانت نشأت می‌گیرند عبارت‌اند از: طول زنجیره‌ی هیدروکربنی، طول زنجیره‌ی کوچک در ترکیبات شاخه دار و مکان قرارگیری شاخه‌ها. به طور مثال، شکل ۱-۱۴ نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره‌ی هیدروکربنی از ۹ به ۱۲، شوری بهینه و کشش بین‌سطحی کاهش می‌یابد [۱۱].



شکل ۱-۱۴. تاثیر طول دنباله سورفکتانت بر رفتار فازی سیستم [۱۱]

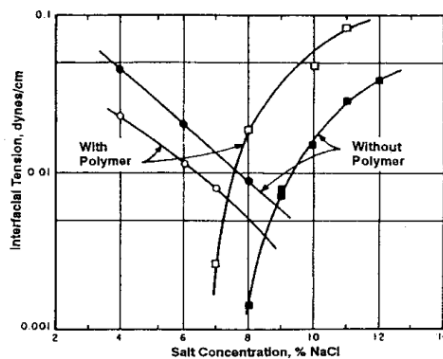
۱-۹-۳-۶- تاثیر فشار

نتایج تحقیقات حاکی از رفتار متفاوت تاثیر فشار بر رفتار فازی سیستم دارد گرچه در برخی پژوهش‌ها نیز ناچیز ملاحظه شده است. به‌نظر می‌رسد تاثیر فشار بیشتر متوجه ترکیب نفت زنده^۱ (نفت محتوی گاز محلول) باشد. از سوی دیگر افزایش فشار ممکن است باعث دگرگونی فازی و حتی تغییر شوری بهینه گردد [۲۶].

1- Live oil

۱-۹-۳-۷- تاثیر افزودن پلیمر

در ابتدا تاثیر حضور پلیمر بر رفتار فازی سیستم مورد توجه نبود ولی با توجه به اهمیت این ماده در افزایش کارایی جارویی ماکروسکوپی و حضور پیوسته‌ی آن در روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت، بایستی تاثیر این عامل نیز مطالعه گردد. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که پلیمر تاثیر کمی بر تغییر کشش بین‌سطحی دارد درحالی‌که شوری بهینه را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهد. شکل ۱۵-۱ مربوط به تاثیر نوعی پلیمر بر رفتار فازی سیستم است. لازم به ذکر است که در این شکل ترکیب سورفکتانت در فرمولاسیون میکرومولسیون از یک نوع سورفکتانت صنعتی به نام CO-610 است که متفاوت از سورفکتانت استفاده شده در فاکتورهای پیشین است [۱۱].



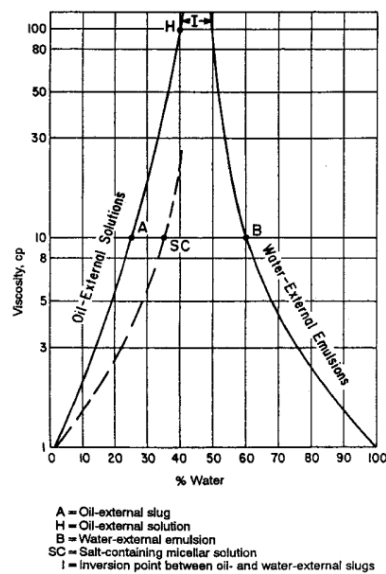
شکل ۱۵-۱. تاثیر پلیمر بر رفتار فازی سیستم [۱۱]

۱-۱۰-۱- گرانروی و دانسیته فاز میکرومولسیون

گرانروی میکرومولسیون‌ها می‌تواند از مقادیر هم‌مرتب با گرانروی آب تا مقادیر مرتبه‌های بالاتر تغییر نماید. آنچه در این بین تاثیرگذار است ساختار میکرومولسیون است که مشخص شود از نوع آب-در-نفت است یا نفت-در-آب. شکل ۱۶-۱ نشان می‌دهد که در شرایط محتوای آب پایین، سیستم میکرومولسیون نوع ۱ (میکرومولسیون نفت-در-آب) است. در این شرایط با افزایش محتوای آب، گرانروی سیستم افزایش می‌یابد تا جایی که دگرگونی فازی رخ دهد و میکرومولسیون نوع ۲

(میکروامولسیون نوع آب-در-نفت) پدیدار شود که در این شرایط افزایش محتوای آب منجر به کاهش گرانروی می‌شود. با توجه به بحث مطرح شده در بخش قبلی، حضور کمک-سورفکتانت‌ها نیز می‌تواند باعث تغییر گرانروی سیستم گردد. همچنین افزودن پلیمرها نیز می‌توانند منجر به افزایش گرانروی سیستم میکروامولسیون شوند.

دانسیتته‌ی سورفکتانت‌ها و کمک-سورفکتانت‌ها معمولاً بین ۰/۸ تا ۱/۲ است. همان‌گونه که پیشتر بیان شد اجزای میکروامولسیون شامل آب، نمک، هیدروکربن، سورفکتانت و کمک-سورفکتانت است. از آنجایی که درصد حضور سورفکتانت و کمک-سورفکتانت در مقایسه با فازهای آب شور و هیدروکربن بسیار ناچیز است، در نتیجه دانسیته امولسیون در محدوده‌ی مقادیر دانسیته هیدروکربن و شور آب تغییر می‌نماید [۱۱].



شکل ۱-۱۶. تغییر گرانروی میکروامولسیون با تغییر محتوای آب [۱۱]

۱۱-۱- مخازن کربناته و سازوکارهای تولید از آنها

مخازن کربناته بیش از نیمی از مخازن دنیا را تشکیل می‌دهند [۲۷] و اغلب از نوع شکافدار هستند. یکی از معروف‌ترین نمونه‌های این‌گونه از مخازن در دنیا را می‌توان سنگ‌آهک‌های سازند آسماری در ایران برشمرد که حجم قابل توجهی از نفت ذخیره‌ی درجای ایران را تشکیل می‌دهند.

مخازن شکافدار به سیستم‌های ماتریس^۱ و شکاف^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند. سیستم ماتریس محتوی حجم عمده‌ی نفت در جای یک مخزن می‌شود اما جریان سیال در آن بسیار کند است؛ درحالی‌که شکاف به نسبت آن دارای حجم سیالات بسیار کمی است ولی کنترل‌کننده‌ی جریان سیال در مخزن است. معادلات جریان سیال در این مخازن به‌گونه‌ای نوشته می‌شود که نفت از ماتریس به شکاف منتقل شود و از آنجا به سمت چاه‌ها حرکت می‌کند [۲۸]. تولید از این مخازن به عوامل مختلفی وابسته است؛ همچون: ناهمگنی مخزن، نوع نفت، سازوکارهای رانش نفت و مدیریت مخزن. تزریق آب در این مخازن هنگامی موثر است که ترشوندگی از نوع آب‌دوست^۳ باشد زیرا از یک طرف به‌طور کلی فرآیندهای تزریق در مخازن شکافدار نمی‌توانند گرادیان نیروهای ویسکوز^۴ قابل توجهی در محیط متخلخل به‌وجود بیاورند (به‌دلیل مقاومت کم شبکه شکاف مقابل جریان و عدم ورود به ماتریس به دلیل فشار مویینگی دیواره‌های آن) و از طرف دیگر ترشوندگی اکثر این مخازن از نوع مخلوط^۵ به سمت نفت‌دوست^۶ است. در نتیجه، آشام خودبخودی^۷ (یعنی ورود آب از شکاف به درون ماتریس و جابجا کردن نفت و متعاقباً تولید آن) پدیده‌ی غالب تولید از این مخازن است که در حالت کلی از کارایی پایینی برخوردار است. بهره‌گیری از سورفکتانت‌ها در این زمینه می‌تواند باعث غلبه نیروهای گرانشی^۸ بر مویینگی^۹ گردد و به نفوذ آب از شکاف به درون ماتریس و تولید نفت از درون آن کمک شایانی نماید [۲۹ و ۳۰]. همچنین تغییر ترشوندگی ماتریس به سمت آب‌دوست نیز می‌تواند کارایی آشام خودبخودی را افزایش دهد. سازوکارهای تغییر ترشوندگی با بهره‌گیری از سورفکتانت‌ها در

-
- 1- Matrix
 - 2- Fracture
 - 3- Water wet
 - 4- Viscous forces
 - 5- Mixed wet
 - 6- Oil-wet
 - 7- Spontaneous imbibition
 - 8- Gravitational forces
 - 9- Capillary forces

سنگ‌های کربناته شامل تشکیل جفت-یون^۱ بین سر باردار مولکول سورفکتانت و نفت چسبیده به جداره و همچنین جذب سورفکتانت^۲ از طریق برهم‌کنش دنباله‌ی آبگریز آن با نفت چسبیده به جداره‌ی سنگ مخزن است [۳۱].

بیشتر مخازن کربناته از نوع مخازن نامتعارف به حساب می‌آیند زیرا عموماً دارای دما و شوری بالا و نیز وضعیت ترشوندگی به سمت نفت‌دوست هستند [۳۲]. موارد مذکور، این‌گونه از مخازن را در دسته‌ی مخازن پیچیده از لحاظ تولید نفت و ازدیاد برداشت آن قرار می‌دهد؛ به‌طوری‌که تولید اولیه (در اثر فشار خود مخزن) و ثانویه (در اثر تزریق آب یا گاز به منظور تثبیت فشار مخزن) بسیار ناکارآمد است و پایداری تولید نیازمند بهره‌گیری از روش‌های ثالثیه ازدیاد برداشت نفت است [۳۳]. در چنین شرایطی، تزریق میکروامولسیون که در دمای مخزن ساخته شده و مادامی که شرایط ترمودینامیکی سیستم ثابت است، پایداری آن تضمین گشته است (مفهوم پایداری ترمودینامیکی میکروامولسیون) می‌تواند راهگشا باشد. موضوع بخش آزمایشگاهی رساله‌ی کنونی، توسعه‌ی این ایده از طریق فرمولاسیون، مشخصه‌سازی و ارزیابی عملکرد یک میکروامولسیون با ترکیب جدید (محتوی گازوییل زیستی به عنوان جزء هیدروکربن) به‌منظور ازدیاد برداشت نفت در سنگ‌های کربناته در دمای مخزن (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) است.

۱-۱۲- مطالعات سیلابزنی در مقیاس‌های مختلف محیط متخلخل

نفت در مخازن زیرزمینی در محیط متخلخل اعم از سنگ‌های ماسه‌ای یا کربناته ذخیره گردیده است. مطالعه و مدل‌سازی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلف در محیط متخلخل، امری پیچیده است و با وجود عدم دسترسی مستقیم به چنین محیط‌هایی، عدم قطعیت^۳ در پژوهش‌ها افزون می‌گردد. یکی از دیدگاه‌هایی که می‌تواند به سهولت ارزیابی فرآیندها در محیط متخلخل کمک

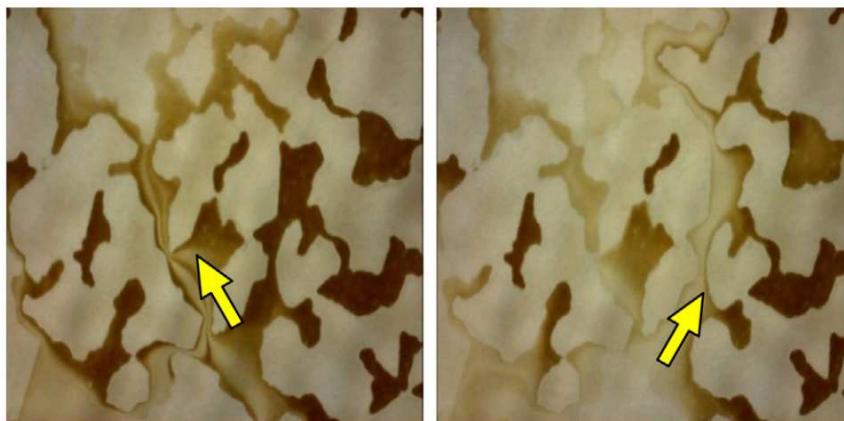
1- Ion-pair formation

2- Adsorbtion

3- Uncertainty

فراوانی نماید، طراحی مدل‌هایی در مقیاس‌های متفاوت از مقیاس حفره^۱ تا مغزه^۲ است تا پدیده‌ها از جنبه‌های متنوع مورد بررسی قرار گیرند. هر یک از این مدل‌ها، مزیت‌ها و محدودیت‌های خاص خودشان را دارند.

مهم‌ترین ویژگی میکرومدل‌ها، آشکارسازی فرآیندهایی است که در محیط متخلخل در مقیاس حفره اتفاق می‌افتد. از مزیت‌های این مدل‌ها، امکان طراحی و پیاده‌سازی الگوهای ساده و انتخابی است تا فرآیند از سطح ساده به سخت مطالعه گردد زیرا محیط واقعی مخازن دارای ناهمگونی^۳ و ناهمسانی^۴های فراوانی است. سرعت بالای انجام این آزمایشات نسبت به آزمایشات سیلابزنی در مغزه نیز می‌تواند سبب انجام مطالعات بیشتری در این مقیاس گردد. به طور مثال، شکل ۱-۱۷ تزریق یک امولسیون (محتوی جزء هیدروکربنی گازوییل) را برای تولید نفت در یک میکرومدل آشکارسازی می‌نماید که چگونه خاصیت مطلوب سطحی امولسیون باعث انحلال بخشی از نفت (فلش زرد: گرادیان تغییر رنگ نفت از قهوه ای پررنگ به کم‌رنگ) در جبهه‌ی سیال تزریقی شده است [۳۴].



شکل ۱-۱۷. آشکار سازی انحلال فاز نفت در اسلاگ امولسیون تزریقی [۳۴]

-
- 1- Pore
 - 2- Core
 - 3- Heterogeneity
 - 4- Anisotropy

در مقیاس مغزه، مهم‌ترین آزمایش مهندسی مخازن نفت که تقریباً می‌تواند معرف تمامی شرایط یک مخزن واقعی باشد، آزمایش سیلابزنی در مغزه است. مخازن نفت در اعماق زمین در شرایط دما و فشار بالا قرار دارند. به علت عدم دسترسی مستقیم به این محیط‌ها، همواره نمونه‌های سیال (گاز، نفت و آب) و سنگ (در اصطلاح مغزه) از این مخازن تهیه و به آزمایشگاه انتقال داده می‌شوند. مغزه‌ها، نمونه‌های سنگی با سطح مقطع استوانه‌ای ثابت (به طور معمول دارای قطر ۱/۵ اینچ) در طول‌های مختلف هستند که در عملیات مغزه‌گیری توسط مته‌های مخصوص از حفاری چاه‌های اکتشافی، مشاهده‌ای و حتی توسعه‌ای به دست می‌آیند. برای شناخت سازوکارهای تولید نفت از مخازن، مشخصه‌سازی^۱ خواص مختلف مخزنی و ارزیابی فرآیندهای مختلف حفاری، مخزن و بهره‌برداری، شرایط آزمایشگاهی را می‌توان با استفاده از این نمونه‌های با ارزش طراحی نمود و با انجام آزمایشات مرتبط داده‌های با ارزشی از عملکرد مخزن در حوزه‌های گوناگون به دست آورد [۳۴].

۱-۱۳- روش‌های طراحی آزمایش

عوامل مختلفی بر عملکرد یک فرآیند تاثیرگذارند که هر یک از آنها مقادیر گوناگونی را شامل می‌شوند. با این توصیف، برای ارزیابی تاثیر این عوامل تعداد بی‌شماری آزمایش می‌توان طراحی نمود که به طور حتم، ملاحظات هزینه و زمان عامل محدود کننده‌ای برای انجام آزمایشات متعدد هستند. از سوی دیگر انجام آزمایشات فراوان هیچ‌گاه ضمانتی برای پوشش جامع فضای نمونه‌گیری نخواهد بود. در این راستا علم طراحی آزمایشات توسعه یافته است که بتواند با استفاده از روش‌های آماری، آزمایش‌ها را به گونه‌ای طراحی نماید که از یک سو تامین کننده‌ی داده‌ها و نتایج مورد نیاز باشد و از سوی دیگر در بودجه و زمان صرفه جویی نماید [۳۵]. یکی از این روش‌ها که کاربرد فراوانی در علوم مختلف دارد روش سطح پاسخ^۲ (RSM) است که شامل مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی

1- Characterization

2- Response surface methodology

است. این روش هنگامی استفاده می‌شود که یک یا تعدادی پاسخ تحت تاثیر چندین متغیر باشند [۳۶]. به عنوان یک الگوریتم طراحی آماری، این روش می‌تواند در طراحی آزمایش‌ها برای برقراری رابطه بین پاسخ(ها) و فاکتورهای تاثیرگذار از طریق آنالیز نتایج، تشخیص برهم‌کنش‌های متغیرها و بهینه‌سازی فرآیند استفاده شود [۳۷]. مدل‌های آماری ارائه شده توسط نرم‌افزار به‌خوبی می‌توانند برهم‌کنش دوتایی (در مدل چند جمله‌ای توان دوم^۱) و حتی سه تایی (در مدل چند جمله‌ای توان سوم^۲) پارامترها را ارائه نمایند [۳۸ و ۳۹]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای مدل ارائه شده توسط روش RSM، تامین تابع برازش^۳ الگوریتم‌های بهینه‌سازی تکاملی مانند ازدحام ذرات^۴ (PSO) است.

۱-۱۴- شبکه‌ی عصبی مصنوعی

ایده‌ی شبکه‌ی عصبی مصنوعی برای نخستین بار در سال ۱۹۴۳ توسط McCulloch و Pitts مورد استفاده قرار گرفت؛ هنگامی که آنها مقاله‌ای در خصوص نحوه عملکرد نرون‌ها نگاشتند [۴۰]. شبکه‌ی عصبی مصنوعی^۵ یک روش پردازش اطلاعات است که ایده‌ی آن از سیستم عصبی بشر الهام گرفته شده است [۴۱]. این تکنیک از تعداد بسیاری از عناصر به هم مرتبط تشکیل شده است که به نام نرون^۶ شناخته می‌شوند. به‌عنوان یک سیستم تطبیق‌پذیر و پردازش‌گر موازی، شبکه‌ی عصبی مصنوعی می‌تواند در مسائل غیر خطی پیچیده در زمینه‌های مهندسی به کار گرفته شود [۴۲]. این ابزار در مهندسی نفت بسیار کاربرد دارد؛ به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد آن مانند عدم نیاز به تخصص در خصوص فرآیند تحت مطالعه، قابلیت یادگیری الگوی داده‌ها و مقاومت بالا نسبت به داده‌های معیوب^۷ [۳۶ و ۴۳].

-
- 1- Quadratic
 - 2- Cubic
 - 3- Fitness function
 - 4- Particle swarm optimization
 - 5- Artificial neural networks
 - 6 - Neuron
 - 7- Noisy

شبکه‌ی چند لایه‌ی پس‌انتشار خطا^۱ با استفاده از یک الگوریتم آموزشی پس انتشار، به عنوان یکی از بهترین شبکه‌های حال حاضر برای توسعه‌ی ساختار شبکه در بسیاری از علوم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۴]. لایه‌های این ساختار شامل لایه‌ی ورودی، لایه یا لایه‌های مخفی میانی و لایه‌ی خروجی هستند. در هر لایه چندین نرون قرار می‌گیرد. ارتباط بین این نرون‌ها و نرون‌های لایه‌ی بعدی از طریق ارتباطات مستقیمی^۲ برقرار می‌شود که وزن مخصوص خود را دارند.

مراحل مدل‌سازی توسط شبکه‌ی عصبی سه مرحله است: آموزش، تعمیم و بهره‌برداری. در مرحله‌ی آموزش^۳، این وزن‌ها تغییر داده می‌شوند تا هدف یادگیری در شبکه محقق گردد که شناسایی الگوی بین داده‌های ورودی و خروجی با دقت بالاست. نقش لایه‌ی خروجی جمع‌آوری سیگنال‌های لایه‌های قبلی و ایجاد پاسخ شبکه است. در اثر مقایسه پاسخ به دست آمده با مقدار واقعی، خطای آموزش محاسبه می‌شود و به صورت پس‌انتشار در شبکه جهت اصلاح وزن‌ها گسترش می‌یابد. پس از اطمینان از دقت مرحله‌ی آموزش، ساختار شبکه یعنی تعداد نرون‌ها در لایه‌ی مخفی و همچنین الگوریتم یادگیری در مرحله‌ی تعمیم بهینه می‌شوند. در این صورت، شبکه با دقت قابل قبولی می‌تواند به عنوان یک ابزار پیش‌بینی در مرحله‌ی بهره‌برداری مورد استفاده قرار گیرد [۴۵].

۱-۱۵- الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات

این روش توسط Kennedy و Eberhart در سال ۱۹۹۵ ارائه شد [۴۶]. ایده‌ی این روش تقلیدی از رفتارهای اجتماعی موجودات زنده است که به صورت گروهی عمل می‌نمایند؛ مانند پرواز پرندگان یا حرکت دسته‌جمعی ماهی‌ها [۴۷ و ۴۸]. این روش مانند سایر روش‌های بهینه‌سازی تکاملی که از زندگی موجودات زنده الهام گرفته شده‌اند، در حل بسیاری از مسائل بهینه‌سازی موفق عمل نموده است؛ زیرا نه تنها حجم محاسباتی آن به دلیل محدود بودن پارامترهایش بسیار کم است، بلکه

1- Multi-layer back propagation

2- Direct link

3- Training

فاکتورها در این روش به صورت اعداد واقعی به کار گرفته می‌شوند و نیازی به کد کردن داده‌ها نیست؛ برخلاف الگوریتم ژنتیک که با داده‌های گذشته کار می‌نماید. به علاوه، ذرات هر جمعیت در این روش، دارای حافظه هستند و در نتیجه تکامل ذرات به صورت دسته‌جمعی است؛ برخلاف الگوریتم ژنتیک که دارای نگاه رقابتی است [۴۹ و ۲۸].

الگوریتم PSO در هر گام پیشروی شامل یک جمعیت از مجموعه‌ای از نقاط جستجو به نام ذرات است. دو متغیر ذرات را مشخصه‌سازی می‌نمایند: موقعیت ذره (x_i) و سرعت آن (v_i). در هر گام، ابتدا موقعیت اتفاقی ذرات مشخص می‌شود و سپس آنها با استفاده از یک بردار سرعت در فضای نمونه حرکت می‌نمایند:

$$x_i(t+1) = x_i(t) + v_i(t+1) \quad (12-1)$$

که در آن، منظور از $t+1$ گام بعدی است که وضعیت ذره در آن به‌روزرسانی می‌شود.

$$v_i(t+1) = \omega v_i(t) + C_1 \varphi_1(pbest_i - x_i(t)) + C_2 \varphi_2(gbest - x_i(t)) \quad (13-1)$$

که در آن، ω فاکتور وزن اینرسی^۱، C_1 و C_2 ضرایب سرعت^۲ و φ_1 و φ_2 وزن‌های تصادفی^۳ هستند.

سپس با استفاده از توابع هدف، پاسخ (یا پاسخ‌های) هر ذره محاسبه می‌شود و بهترین راه‌حل این گام برای هر ذره به عنوان $pbest$ آن ذره شناخته می‌شود. این مراحل در گام‌های بعدی نیز تکرار می‌شود. در نهایت، بهترین راه‌حل از بین مقادیر $pbest$ هر گام (ازدحام) به عنوان جواب مسئله بهینه‌سازی یا $gbest$ در نظر گرفته می‌شود و در مراحل بعدی به‌روزرسانی می‌شود. معیار توقف الگوریتم، معمولاً پیشروی تا تعداد مشخصی از جمعیت (مراحل) است [۵۰].

1- Inertia weight factor
2- Acceleration coefficients
3- Random weights

۱-۱۶- منطق فازی

تئوری منطق فازی توسط Zadeh در سال ۱۹۶۵ ارائه گردید [۵۱]. در مقابل منطق کلاسیک (تفکر صفر و یک)، این منطق به منظور توسعه‌ی تفکر تقریبی^۱ توسعه داده شد که از نحوه‌ی تفکر انسان الهام می‌گیرد؛ به عبارت دیگر، منطق فازی امکان محاسبه با کلمات یا استفاده از قیود را در مدل‌سازی فراهم می‌نماید. این منطق از مجموعه‌های فازی ساخته می‌شود. در منطق ارسطویی، یک عضو یا به یک مجموعه تعلق کامل دارد یا اصلاً تعلق ندارد (تفکر صفر و یک). اما در یک مجموعه‌ی فازی به هر عضو در مجموعه، یک درجه عضویت (بین صفر و یک) اختصاص داده می‌شود [۵۴-۵۲]. به طور مثال، به مجموعه‌ی درجه حرارت گرم توجه کنید. طبق منطق کلاسیک اگر معیار گرمی دمای بالای ۳۰ درجه‌ی سانتیگراد در نظر گرفته شود، آن‌گاه دماهای پایین‌تر از ۳۰ درجه حتی ۲۹/۹ درجه نیز سرد محسوب می‌شود که در واقع این‌گونه نیست. اما منطق فازی به هر دما، یک درجه عضویت اختصاص می‌دهد. به طور مثال، دماهای بالای ۳۰ درجه سانتیگراد با درجه عضویت بالا (نزدیک به یک) به مجموعه‌ی فازی هوای گرم تعلق دارند، درحالی‌که دمای ۲۹ درجه نیز با درجه عضویت کمتر به این مجموعه متعلق است؛ به عبارت بهتر می‌توان از قید فازی این‌گونه استفاده کرد که هوای با دمای ۲۹ درجه به نسبت گرم است. در نهایت حتی می‌توان گفت دمای ۵ درجه نیز می‌تواند به این مجموعه متعلق باشد ولی با درجه عضویت بسیار پایین.

در تعریف ریاضی، یک مجموعه فازی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$A = \{(x, \mu_A(x)) | x \in X\} \quad (14-1)$$

که در آن، A مجموعه فازی، x عضوی از دامنه X و $\mu_A(x)$ تابع عضویت است که میزان تعلق

این عضو را کمی سازی می‌نماید [۵۵].

فصل دوم: بررسی منابع

۱-۲- عوامل تاثیرگذار بر اشباع نفت باقیمانده در محیط متخلخل

Abrams در سال ۱۹۷۵، تاثیر پارامترهای گرانیوی، کشش بین‌سطحی و سرعت سیال را بر اشباع نفت باقیمانده (S_{or}) پس از سیلابزنی با آب بررسی نمود. مغزه‌های مورد مطالعه شامل شش مغزه‌ی ماسه‌سنگی و یک مغزه‌ی سنگ‌آهکی^۱ بودند. معادله ۲(۱-۲۲) برای اصلاح عدد مویینگی ارائه شد که به توصیف نفت باقیمانده در محیط‌های بسیار آب‌دوست می‌پرداخت:

$$F = \frac{V\mu_w}{\sigma} \left(\frac{\mu_w}{\mu_o} \right)^{0.4} \quad (1-22)$$

که در آن v سرعت سیال در محیط متخلخل، μ گرانیوی سیال و σ کشش بین‌سطحی هستند. در این خصوص پیشنهاد شد که برای کاهش نفت باقیمانده، باید عدد مویینگی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر افزایش یابد [۵۶].

Chatzis و همکاران در سال ۱۹۸۳، اهمیت^۲ و ساختار نفت باقیمانده را در اثر خواص مختلف محیط متخلخل ارزیابی نمودند که شامل اندازه ذرات و توزیع آنها، ناهمگنی در مقیاس‌های مختلف، قطر مطلق حفرات، نسبت قطر حفرات به گلوگاه‌ها یعنی پارامتر نسبت منظر^۳ و نحوه‌ی ارتباط گلوگاه‌ها^۴-حفرات یا عدد هم‌آرایی^۵ بود. نتایج این پژوهش نشان داد که اشباع نفت باقیمانده مستقل از

1- Limestone

2- Magnitude

3- Aspect ratio

4- Throats

5- Coordination number

ابعاد مطلق حفرات است؛ گرچه نسبت منظر باعث به دام افتادن^۱ نفت به صورت تعداد زیادی از قطرات کوچک در حفرات می‌گردد. همچنین استفاده از گلوله‌های دو جزیی که به خوبی با یکدیگر ترکیب شده^۲ بودند، اشباع نفت باقیمانده‌ای مشابه گلوله‌های با قطر واحد داشت. در ادامه مشخص گردید که ناهمگنی در کاهش یا افزایش اشباع نفت باقیمانده تعیین کننده نیست و ساختار توزیع اجزا نیز بایستی در نظر گرفته شود. در نهایت، نقش عدد هم‌آرایی به خوبی در این مطالعه آشکار نگشت؛ بنابراین امکان برقراری ارتباط بین این پارامتر و عدد اشباع نفت باقیمانده مقدور نشد [۳].

تاثیر ترشوندگی بر سازوکارهای به دام افتادن نفت در محیط متخلخل در پژوهش Yu و Wardlaw در سال ۱۹۸۶ مطالعه شد. آنها نتیجه گرفتند که تغییر زاویه تماس بر پدیده Snap-off (ایجاد ناپیوستگی در فاز غیر تر به صورت ساختارهای مختلف قطره^۳ و حباب^۴) تاثیرگذار است [۵۷]. همچنین نتایج تحقیقات Morrow و همکاران در همین سال، بیانگر عدد بالاتر موینگی در مغزه‌های آب‌دوست ضعیف نسبت به مغزه‌های آب‌دوست بسیار قوی به منظور جابجایی نفت به دام افتاده بود [۵۸].

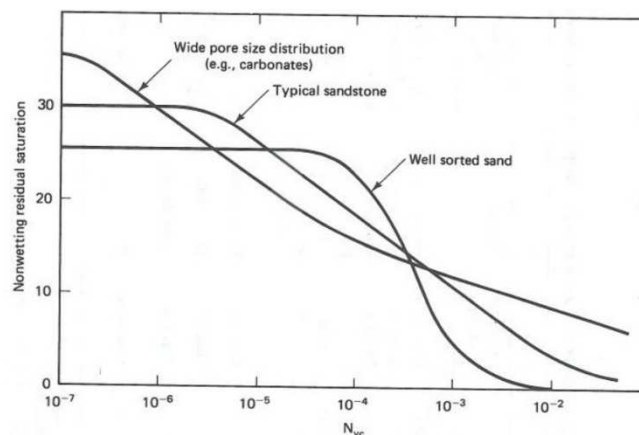
در سال ۱۹۸۸، Chatzis و همکاران به ارزیابی توزیع ابعاد و شکل قطرات^۵ نفت باقیمانده در اثر سیلابزنی با آب در شرایط جریان مختلف پرداختند. هدف این مطالعه، شناخت بهتر سازوکارهای به دام افتادن و آزاد سازی نفت باقیمانده بود [۵۹].

نتایج تحقیقات Yuan و همکاران در سال ۱۹۹۴ با استفاده از میکرومدل‌ها نشان داد توزیع فازهای نفت و آب تحت تاثیر شدید ترشوندگی محیط متخلخل قرار دارد؛ به طوری که این توزیع در شرایط گوناگون ترشوندگی به صورت کاملاً متفاوت است [۶۰].

1- Entrapment
2- Well-mixed
3- Droplet
4- Bobble
5- Blob

یکی از مهم‌ترین نمودارها برای توصیف مقدار نیروی مورد نیاز جهت غلبه بر نیروهای موینه‌ی به‌دام اندازنده‌ی قطرات نفت، منحنی موسوم به CDC^۱ است که در آن عدد موینگی نسبت به اشباع نفت باقیمانده ترسیم می‌گردد. از این نمودار پارامتر مهمی به نام عدد موینه‌ی بحرانی به دست می‌آید که بیانگر حداقل نیروی مورد نیاز برای آزاد سازی نفت به‌دام افتاده است. این پارامتر نقش تعیین کننده‌ای در طراحی روش‌های ازدیاد برداشت به‌خصوص فرآیندهای شیمیایی دارد.

بر مبنای عدد موینگی تعریف شده در معادله (۱-۱)، عدد موینه‌ی بحرانی مشخص می‌نماید که گرانروی سیال تزریقی و/یا کشش بین‌سطحی آب و نفت چقدر باید به‌ترتیب افزایش و کاهش یابند تا جبهه‌ی پیشروی بتواند قطرات نفت به‌دام افتاده را آزاد نموده و با انباشت آنها به صورت نفت‌انباشت^۲ باعث افزایش تولید نفت گردد. نمونه‌ای از این منحنی برای انواع مخازن ماسه‌سنگی و کربناته در شکل ۱-۲ ارائه شده است.



شکل ۱-۲. نمودار CDC برای سنگ‌های مختلف [۶۱]

-
- 1- Capillary desaturation curve
 - 2- Oil bank

برای نمونه‌های ماسه‌سنگی، اغلب عدد موینه‌ی بحرانی قابل توصیف است. برای این‌گونه از مخازن متداول است که برای آزاد سازی نفت به‌دام افتاده لازم است که عدد موینگی ۲ تا ۳ مرتبه افزایش یابد. نکته قابل تامل در نمودار CDC، پیچیدگی تعیین عدد موینه‌ی بحرانی برای مخازن کربناته است؛ به‌طوری‌که برخی محققین بر این باورند که چنین پارامتری برای این‌گونه از سنگ‌ها قابل تعریف نیست. به عبارت دیگر، در اثر افزایش عدد موینگی در نمونه‌های کربناته به هر مقدار، همواره بخشی از نفت به‌دام افتاده آزاد می‌گردد. این بحث در ادامه دنبال می‌شود.

Kamath و همکاران در سال ۲۰۰۱، با استفاده از روش‌های تلفیقی و فناوری‌های پیشرفته به ارزیابی اشباع نفت باقیمانده پس از سیلابزنی در چهار مغزه‌ی کربناته با خواص مختلف پرداختند. آزمایش‌ها شامل مطالعات مقطع نازک، تزریق جیوه، توزیع سه بعدی تخلخل، سیلابزنی با آب و نفت در مغزه‌های تمیز^۱ (بدون بازگردانی ترشوندگی^۲ به شرایط مخزن) و تصویر برداری سه بعدی سیلابزنی با استفاده از سی‌تی اسکن در مغزه‌های با ترشوندگی بازگردانده شده به شرایط مخزن بود. نتایج نشان داد که مفهوم عدد موینگی بحرانی برای نمونه‌های مورد مطالعه معتبر نیست. همچنین سیلابزنی در نمونه‌های با نسبت منظر بالا و توزیع وسیع حفرات، اشباع نفت باقیمانده‌ی بالاتری به‌جای گذاشت که با نتایج پیشین همخوانی داشت [۶۲].

در سال ۲۰۰۵، Morrow و Tie آزمایشات سیلابزنی با نرخ تزریق کم^۳ را با هدف ارزیابی اشباع نفت باقیمانده در مغزه‌های کربناته انجام دادند. مغزه‌ها شامل انواع نمونه‌های همگن، ناهمگن و بسیار پرتراوا بودند. همچنین شرایط ترشوندگی مختلف نیز در این پژوهش لحاظ شد. آنها نتیجه گرفتند اشباع نفت باقیمانده مربوط به نمونه‌های کربناته مورد مطالعه در حالت‌های ترشوندگی بسیار آب‌دوست، ترشوندگی مخلوط^۴ و همچنین در شرایط اعداد موینگی کمتر از عدد موینه‌ی بحرانی

1- Clean
2- Restored
3- Low-flood rate
4- Mixed wet

برای نمونه‌های ماسه‌سنگی به نرخ تزریق وابسته است. مفهوم این نتیجه‌گیری تایید عدم وجود عدد موینه‌ی بحرانی برای چنین نمونه‌هایی بود. همچنین کاهش اشباع نفت باقیمانده در نمونه‌ی همگن به تغییر ترشوندگی حساس‌تر بود؛ در مقایسه با نمونه‌های ناهمگن و بسیار پرتراوا که تاثیرپذیری بیشتری از نرخ تزریق داشتند. در نهایت بالاترین تولید نفت (کمترین اشباع نفت باقیمانده) در شرایط ترشوندگی مخلوط گزارش شد [۶۳].

Pentland و همکاران در سال ۲۰۱۰، پدیده‌ی به‌دام افتادگی موینه^۱ را در ماسه‌سنگ‌های آب‌دوست از طریق آزمایش‌های سیلابزنی در مغزه و مدل‌سازی شبکه‌ای حفره^۲ مطالعه نمودند. جمع‌بندی نتایج نشان داد که با افزایش اشباع نفت اولیه، اشباع نفت باقیمانده نیز بیشتر می‌گردد. همچنین ظرفیت به‌دام افتادگی موینه (نسبت اشباع نفت باقیمانده به حجم کل حفرات) نیز با افزایش تخلخل بیشتر می‌گردد [۶۴].

در سال ۲۰۱۲، Masalmeh در پژوهشی جامع به ارزیابی عوامل تاثیرگذار بر اشباع نفت باقیمانده در بیش از ۱۰۰ سنگ کربناته با ویژگی‌های مختلف پرداخت. در این بررسی مشخص شد که پدیده‌ی موینگی انتهای محیط متخلخل^۳ (تجمع فاز تر در انتهای مغزه به دلیل اختلاف شدید موینگی این قسمت و خروجی مغزه) تاثیر زیادی بر نتایج آزمایشات دارد؛ به‌طوری‌که تزریق با نرخ‌های متداول حرکت سیال در مخزن (مثلاً یک فوت در روز) باعث تخمین اشتباه پارامترهای اشباع نفت باقیمانده و همچنین نقاط انتهایی^۴ منحنی نفوذپذیری نسبی آب و نفت می‌گردد. به‌علاوه، با افزایش نفوذپذیری به‌خصوص در مغزه‌های ناهمگن، اثر پدیده‌ی مذکور بارزتر می‌گردد. یکی از راهکارهای کاهش این پدیده، افزایش نرخ تزریق است. چنانچه اثر این پدیده به حداقل نرسد، مغزه در

1- Capillary trapping
2- Pore network modeling
3- Capillary end effect
4- End point

شرایط اشباع نفت باقیمانده قرار نخواهد گرفت و شرایط اشباع نفت باقیمانده^۱ حاکم خواهد بود. تفاوت اشباع‌های باقیمانده و باقیمانده در این است که با ادامه تزریق، اشباع باقیمانده کاهش نمی‌یابد ولی در اثر ادامه سیلابزنی، از مقدار اشباع نفت باقیمانده کاسته می‌شود. همان‌گونه که در پژوهش‌های گذشته اشاره شد، برخی محققین بر این باورند که عدد موینگی بحرانی برای مغزه‌های کربناته وجود ندارد. یکی از دلایلی که این محقق برای رد این ادعا دارد شرایط آزمایش‌های گذشته است که طراحی آنها به نحوی نبوده است که اثر پدیده‌ی موینگی انتهای محیط متخلخل به حداقل برسد. در این صورت مغزه‌ها اصلاً به اشباع نفت باقیمانده نرسیده بودند و همواره در شرایط اشباع باقیمانده قرار داشته‌اند. پس به دلیل ادامه پیدا کردن عملیات سیلابزنی همواره این نوع اشباع کاهش یافته و نتیجه‌گیری شده است که به ازای هر مقدار افزایش عدد موینگی، کمی نفت تولید می‌شود و عدد موینگی بحرانی برای مغزه‌های کربناته بی معنی است. در نهایت، نتایج آزمایش‌های متعدد سیلابزنی نشان داد که عدد موینگی و عدد باند^۲ بحرانی مغزه‌های کربناته غیر آب‌دوست بسیار بالاتر از مغزه‌های ماسه‌سنگی آب‌دوست هستند [۶۵].

۲-۲- جریان فاز ماکرومولسیون / میکرومولسیون در محیط متخلخل

برای نخستین بار McAuliffie در سال ۱۹۷۳ تزریق امولسیون نفت-در-آب را به منظور بهبود کارایی جارویی ماکروسکوپی^۳ در مخازن دارای ناهمگنی پیشنهاد نمود. عوامل ایجاد امولسیون در این تحقیق آسفالتین موجود در انواع نفت‌های خام همراه ماده‌ی قلیایی هیدروکسیدسدیم یا سورفکتانت بود. وی معتقد بود که به منظور کارآمدی فرآیند مسدودسازی بایستی قطرات نفت پراکنده در فاز آب کمی بزرگ‌تر از اندازه حفرات باشند. او هنگام تزریق محلول رقیق امولسیون به مغزه دریافت که نفوذپذیری ظاهری آب کاهش پیدا می‌کند و به این دلیل، برای توصیف رفتار تزریق

1- Remaining oil saturation

2- Bond number

3- Macroscopic sweep efficiency

امولسیون در محیط متخلخل از خواص سیالات شبه غیرنیوتنی^۱ بهره جست. دلیل استفاده از عبارت شبه غیرنیوتنی در تفاوت ذاتی امولسیون به دلیل دو فاز بودن آن (پراکندگی یک فاز در فاز پیوسته) نسبت به سایر سیالات تک فاز غیر نیوتنی بود. نتایج این تحقیق نشان داد که امولسیون در محیط متخلخلی که گرادیان فشار بالاتری در آن برقرار است، راحت تر جریان می یابد که این خود یک مزیت برای مخازن نفت به حساب می آید؛ چرا که در جریان شعاعی حاکم بر مخزن، بیشترین افت فشار در نزدیک چاه تولیدی رخ می دهد و در نتیجه، امولسیون می تواند در فواصل دورتر از چاه تولیدی در عملیات بهبود کارایی ماکروسکوپی و مسدودسازی انتخابی از طریق کاهش نفوذپذیری نواحی پرتراوا موثرتر عمل نماید [۲].

در سال ۱۹۷۵، Healy و همکاران مطالعات سیلابزنی با میکروامولسیون را از منظر فرآیندهای مختلف این فاز در مغزه های ماسه سنگی Berea بررسی نمودند. آنها معتقد بودند حرکت فاز میکروامولسیون می تواند شامل یکی از فرآیندهای امتزاج پذیر، امتزاج ناپذیر و امتزاج پذیر به صورت محلی^۲ باشد. تعیین فرآیند غالب از طریق ارزیابی نمودارهای سه تایی^۳ رفتار فازی میکروامولسیون ها صورت گرفت. نتایج این مطالعه ی جامع نسبت به نوع فرآیندها متفاوت بود. هنگامی که فرآیند امتزاج پذیر باشد، جریان نفت مستقل از نرخ تزریق میکروامولسیون است؛ در صورتی که در فرآیندهای امتزاج ناپذیر، این جریان وابسته به نرخ تزریق خواهد بود. همچنین در عمل مشخص شد که فرآیند غالب، از نوع امتزاج پذیر به صورت محلی می باشد که پس از رخداد شکست^۴ میکروامولسیون (جداشدن فاز آبی یا آلی از فاز میکروامولسیون به دلایل مختلف از جمله افزایش آب یا نفت به فرمولاسیون) به صورت فرآیند امتزاج ناپذیر عمل خواهد نمود [۶۶].

1 - Pseudo non-newtonian fluid

2- Locally

3- Ternary diagrams

4- Breakdown

Farouq Ali و Thomas در سال ۱۹۸۹ جریان امولسیون در محیط متخلخل را به منظور ارزیابی پتانسیل این فاز در ازدیاد برداشت نفت در مغزه‌های ماسه‌سنگی Berea و Ottawa و همچنین گلوله‌های شیشه‌ای^۱ مطالعه کردند. نتایج حاکی از تاثیر شدید این عوامل بر تحرک پذیری^۲ جریان امولسیون بود: توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده، کیفیت و رئولوژی امولسیون. همچنین آنها نتیجه گرفتند فاز امولسیون ممکن است در محیط متخلخل به دام بیفتد؛ درحالی‌که افزایش گرادیان فشار می‌تواند منجر به آزادسازی آن گردد [۶۷].

Ouyang و همکاران در سال ۱۹۹۵، جریان میکروامولسیون‌های گازوییل در آب را در ستون‌های اشباع از آب بررسی نمودند. آزمایشات آنها بیشتر جنبه‌ی محیط زیستی (حذف آلودگی) داشت. نتایج تحقیق آنها نشان داد که جابجایی سیالات در فرآیند امتزاج‌پذیر بهتر از نوع امتزاج‌ناپذیر اتفاق می‌افتد. همچنین فاز میکروامولسیون قابلیت بالاتری را نسبت به فاز ماکروامولسیون در جابجایی گازوییل موجود در محیط متخلخل از خود نشان می‌داد [۶۸].

به‌دلیل قیمت پایین نفت، در دهه‌های اخیر روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت به‌خصوص در مقیاس میدانی^۳ کمتر مورد توجه بودند. اما در سال‌های اخیر، این روش‌ها به‌صورت مجدد مورد علاقه‌ی بسیاری از محققین، مراکز تحقیقاتی و شرکت‌های نفتی بین‌المللی قرار گرفته‌اند.

Farouq Ali و Abdol در سال ۲۰۰۳، روش‌های تزریق امولسیون به عنوان عامل مسدودساز و تزریق پلیمر به عنوان عامل کنترل تحرک پذیری را ترکیب نمودند و آن را به منظور اصلاح محدودیت‌های روش سیلابزنی با آب در مخازنی به کار بردند که از مشکلات تولید آب اضافی رنج می‌برد. استفاده از این روش ترکیبی منجر به افزایش ۲۰ درصدی تولید نفت در مقایسه با تزریق آب گشت [۶۹].

1- Glass bead

2- Mobility

3- Field

Cobos و همکاران در سال ۲۰۰۹، آزمایشات جریان فاز امولسیون‌های نفت-در-آب را در لوله‌های مویینه از جنس کوارتز انجام دادند. اندازه متوسط ذرات فاز پراکنده (در اینجا نفت) متغیر بود؛ از ابعاد کوچک‌تر از قطر گلوگاه‌های لوله مویینه تا ابعاد بزرگ‌تر از آن. برای امولسیون‌های با اندازه متوسط ذرات کوچک‌تر از قطر گلوگاه‌ها، افزایش فشار مشاهده شد که می‌تواند به عنوان تابعی از نسبت گرانروی، غلظت فاز پراکنده و توزیع اندازه ذرات امولسیون در نظر گرفته شود؛ درحالی‌که امولسیون‌های با اندازه ذرات درشت‌تر می‌توانند به عنوان عامل مسدود کننده گلوگاه‌ها عمل نمایند و از این طریق افزایش فشار مشاهده شده را توجیه نماید. تغییرات محلی تحرک پذیری سیال^۱ با استفاده از سازوکار مسدودسازی حفره-گلوگاه^۲ به عنوان دلیل اصلی افزایش تولید نفت مشاهده شده در نتایج آزمایش‌ها مطرح است [۷۰].

در سال ۲۰۱۰، Mandal و همکاران ویژگی‌های شیمی-فیزیکی و توزیع اندازه ذرات امولسیون‌های نفت-در-آب را شاخصه‌سازی^۳ نمودند که در ازدیاد برداشت نفت کاربرد دارد. نتایج تحقیقات آنها در ستون‌های ماسه‌ای بیانگر افزایش ۲۰ درصدی نفت باقیمانده بعد از سیلابزنی با آب بود. همچنین فاز امولسیون دارای رفتار رئولوژیکی شبه پلاستیکی^۴ بود که گرانروی این فاز با افزایش حجم نفت، بیشتر شد. در نهایت، توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده از توزیع نرمال لگاریتمی تبعیت می‌کرد. ازدیاد برداشت نفت هنگام تزریق امولسیون تایید شد که علت آن با دو سازوکار مسدود سازی^۵ مناطق پرتراوا و منحرف سازی^۶ سیال از محیط پرتراوا به نواحی کم‌تراوا توجیه شد [۷۱].

Fu و همکاران در سال ۲۰۱۲، جریان امولسیون‌های آب-در-نفت را در محیط متخلخل ماسه‌ای شامل مغزه‌های مخازن Boise, Idaho و Bentheimer و همچنین ستون‌های ماسه‌ای به

1- Local fluid mobility
2- Pore-throat
3- Characterization
4- Pseudo plastic
5- Blockage
6- Diverting

منظور ارزیابی پتانسیل آنها در فرآیندهای شیمیایی ازدیاد برداشت نفت سنگین مطالعه نمودند. مزیت امولسیون‌های مذکور در کنترل بهتر تحرک پذیری و ایجاد فرآیند شبه امتزاج‌پذیر^۱ در جاروب نمودن نفت خام بود. آزمایش‌ها در محیط‌های متخلخل لوله قلمی^۲ و مغزه با ویژگی‌های مختلف برای تولید نفت سنگین انجام شد. گرانروی امولسیون با حضور ۶۰ درصد فاز آب، ۲۰۰۰ سانتی‌پویز^۳ اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایشات تزریق نشان داد که عبور این فاز باعث تخریب به سازند از طریق مسدودسازی محیط متخلخل نمی‌گردد که این شرایط بسیار امیدوارکننده است. همچنین درصد خروج فاز آبی از ترکیب امولسیون^۴، بسیار کم گزارش شد. در ادامه، مشخص گردید که گرانروی‌های به‌دست آمده در محیط متخلخل با آنچه دستگاه‌های گرانروی‌سنج^۵ اندازه‌گیری نمودند، همخوانی دارد. در نهایت مطالعات شبیه‌سازی حرکت فاز امولسیون در یک مخزن کوچک نفت سنگین به کمک نرم‌افزار CMG به انجام رسید. تنها ۱۷ درصد نفت درجا در اثر سیلابزنی با آب تولید گردید ولی در ادامه با تزریق فاز امولسیون، تولید تجمعی نفت به ۸۵ درصد رسید [۷۲].

در سال ۲۰۱۲، Santanna و همکاران نیز جریان میکروامولسیون را در محیط متخلخل ماسه‌سنگی مخزن Botucatu با هدف ازدیاد برداشت نفت بررسی نمودند. در ابتدا ۳۷/۵ درصد نفت درجای مغزه با روش متداول تزریق آب به‌دست آمد؛ درحالی‌که با تزریق میکروامولسیون به ۷۵ درصد رسید. همچنین مقدار کارایی جارویی^۶ نیز ۲۱/۵ درصد افزایش یافت [۷۳].

Farias و همکاران در سال ۲۰۱۲، بهره‌گیری از پتانسیل امولسیون‌های آب-نفت را برای کاربردهای ازدیاد برداشت در مخازن محتوی نفت سنگین بررسی نمودند. آنها تزریق امولسیون را با روش‌های سیلابزنی آب و سورفکتانت مقایسه نمودند و نتیجه گرفتند ذرات امولسیون قادراند حفراتی

-
- 1- Semi-miscible
 - 2- Slim tube
 - 3- Centipoise (cp)
 - 4- Breakdown
 - 5- Viscometer
 - 6- Displacement efficiency

را که پیشتر با آب جاروب شده‌اند مسدود نموده و از این طریق با تغییر تحرک پذیری جبهه‌ی سیال تزریقی باعث انحراف مسیر سیال به مناطقی شوند که تاکنون جبهه تزریقی به آنجا نرسیده است که در این صورت منجر به حرکت دادن نفت به دام افتاده‌ی این نواحی می‌شود. آنها در نهایت پیشنهاد دادند که یکی از منابع تامین امولسیون می‌تواند سیال خروجی از آزمایش‌های سیلابزنی در مغزه باشد زیرا آب و نفت به‌صورت امولسیون خارج می‌گردند [۷۴].

در سال ۲۰۱۲، Guillen و همکاران آزمایشات آشکارسازی در ابعاد حفره و سیلابزنی در مغزه را در ماسه‌سنگ‌های با الگوی تزریق موازی با نفوذپذیری‌های مختلف ارزیابی نمودند تا به درک بهتر سازوکار افزایش تولید نفت هنگام تزریق امولسیون بپردازند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که این سازوکار به‌صورت چندبعدی^۱ است که شامل بهبود خاصیت جارویی میکروسکوپی و ماکروسکوپی است [۷۵].

در همین سال، Guillen و همکاران یک سازوکار جدید به نام کنترل تحرک پذیری به کمک نیروی موینگی^۲ برای توجیه رفتار حرکت فاز امولسیون در محیط متخلخل معرفی نمودند. توضیح بیشتر این‌که امولسیون می‌تواند یک عامل کنترل تحرک پذیری سیال به‌صورت انتخابی باشد به‌طوری‌که توسط نیروهای موینه کنترل گردد. نیروهای بین‌سطحی هنگامی که قوی باشند (عدد موینگی پایین)، تحرک پذیری اسلاگ^۳ امولسیون را کاهش می‌دهند. از طرف دیگر، چنانچه شرایط محیط متخلخل به‌گونه‌ای باشد که عدد موینگی بالا باشد تحرک پذیری سیال تزریقی کمتر تحت تاثیر ذرات امولسیون قرار می‌گیرند. این تفاوت رفتار نسبت به شرایط موینه متفاوت می‌تواند انتقال دهنده‌ی مفهوم انتخابی بودن عامل کنترل تحرک پذیری باشد. آنها اعتبارسنجی این نظریه را با استفاده از آزمایشات سیلابزنی در شرایط عددهای موینه‌ی متفاوت بررسی نمودند و نتیجه گرفتند

1- Multiscale mechanisms
2- Capillary-driven mobility control
3- Slug

که کارایی جارویی ماکروسکوپیک در شرایط عدد موینه پایین افزایش می‌یابد در جایی که تحرک‌پذیری انتخابی سیال مطلوب^۱ است [۷۶].

Jeirani و همکاران در سال ۲۰۱۳، با استفاده از یک ترکیب میکروامولسیون جدید، تحقیقات مختلفی را جهت مطالعه‌ی رفتار فازی این ترکیب و بررسی کارآمدی آن جهت ازدیاد برداشت در ستون‌های ماسه‌ای به انجام رساندند. برای فرمولاسیون، آنها از یک فاز هیدروکربنی جدید به نام روغن پالم^۲ استفاده نمودند. همچنین جهت بهینه‌سازی فرمولاسیون از روش‌های طراحی آزمایش بهره بردند. نتایج بیانگر کارایی این ترکیب جهت استفاده در ازدیاد برداشت نفت در مخازن ماسه‌سنگی بود گرچه تمامی آزمایشات در دمای محیط به انجام رسید [۷۷].

Dong و همکاران در سال ۲۰۱۳، میکروامولسیون‌های تشکیل شده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را به منظور ازدیاد برداشت نفت پیشنهاد و ارزیابی نمودند. آزمایشات در شرایط فشار بالای ۸ مگاپاسکال و دمای ۴۵ درجه‌ی سانتیگراد به انجام رسید. نتایج این پژوهش نشان داد فاز امولسیون تشکیل شده با استفاده از این سیال فوق بحرانی، گرانی و دانسیته‌ی بالاتری در مقایسه با خود سیال فوق بحرانی دی‌اکسیدکربن دارد و همچنین حداقل فشار امتزاجی^۳ (MMP) آن نیز پایین‌تر است. مزیت‌های مذکور باعث شد کارایی فاز میکروامولسیون تشکیل شده از سیال فوق بحرانی نسبت به خود سیال بالاتر باشد [۷۸].

در سال ۲۰۱۳، Humphry و همکاران اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی فاز امولسیون‌های فرآیندهای قلیا-سورفکتانت-پلیمر و سورفکتانت-پلیمر را در محیط متخلخل مغزه‌های ماسه‌سنگی Berea با بهره‌گیری از آزمایش‌های سیلابزنی در مغزه دنبال نمودند و نتایج آن را با اندازه‌گیری‌های متداول رئولوژی توسط دستگاه‌های رئومتر^۴ مقایسه نمودند. ارزیابی یافته‌ها نشان‌دهنده‌ی تفاوت قابل

1- Favorable

2- Palm oil

3- Minimum miscibility pressure

4- Rheometer

توجه نتایج بود؛ به طوری که گرانروی ظاهری درون محل فاز امولسیون بین ۱/۵ تا ۶ برابر بالاتر از اندازه گیری دستگاه‌ها به دست آمد [۷۹] که مخالف پژوهش Fu و همکاران بود [۸۰]. به نظر می‌رسد مطالعات بیشتری در این زمینه باید به انجام برسد تا ارزیابی‌های دقیق‌تری از رئولوژی این فاز در محیط متخلخل به دست آید.

Nogueira و همکاران در سال ۲۰۱۳، یک مدل شبکه-مویینه‌ی پویا^۱ برای مدل‌سازی تزریق امولسیون آب-نفت به عنوان یک تک فاز نیوتنی شامل غلظت کم ذرات امولسیون ارائه نمودند [۸۱]. این مدل برای مطالعه رفتار جریان گذرا در محیط متخلخل و همچنین مدل‌سازی سازوکار ارائه شده توسط Guillen و همکاران [۷۶] استفاده شد.

در سال ۲۰۱۴، Ponce و همکاران سازوکارهای کنترل تحرک پذیری و کارایی جارویی مربوط به تزریق امولسیون را با استفاده از تغییرات نمودارهای نفوذپذیری نسبی فازهای آب و نفت مدل‌سازی نمودند. نمودارها با استفاده از روش تطبیق تاریخچه^۲ی داده‌های تولید مربوط به آزمایشات سیلابزنی در مغزه استخراج گردید. نتایج این پژوهش نشان داد که افزایش کارایی جارویی میکروسکوپی به عنوان سازوکار غالب جهت توجیه افزایش تولید نهایی^۳ عمل می‌نماید [۸۲].

Moradi و همکاران در سال ۲۰۱۴، کارایی تزریق امولسیون به منظور ازدیاد برداشت نفت را بررسی نمودند. به علاوه به جهت درک بهتر جریان این فاز در مقیاس حفره، آنها آزمایشات جریان تک‌فازی را نیز به انجام رساندند که ارزیابی نتایج مبتنی بر تغییرات فشار کلی و آنالیزهای مرتبط بود. آنها نشان دادند که سازوکار مسدودسازی-آزادسازی^۴ در ابعاد حفره وابسته به اندازه ذرات امولسیون و عدد مویینگی محلی^۵ است [۸۳].

1- Dynamic capillary network
2- History matching
3- Ultimate recovery
4- Blockage-release
5- Local capillary number

Dehghan و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی خواص امولسیون آب-در-نفت تشکیل شده در اثر برهم‌کنش مواد شیمیایی و اجزای هیدروکربنی موجود در نفت سنگین پرداختند. آنها برای این منظور از یک ترکیب شیمیایی استفاده نمودند که قادر بود شرایط سخت مخازن همچون شوری بالای آب سازند و دما را تحمل نماید. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که فرمولاسیون ارائه شده از قابلیت فراوانی جهت ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در این مخازن برخوردار است [۸۴].

۲-۳- جزء هیدروکربن فرمولاسیون امولسیون/میکروامولسیون

یکی از چالش‌های تزریق میکروامولسیون، انتخاب منبع هیدروکربن مناسب در ترکیب فرمولاسیون است. برای این منظور، پیشنهادات گوناگونی در مطالعات گذشته مطرح شده است: دی‌اکسید کربن [۸۵]، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی [۷۸]، گازوییل [۳۴]، روغن جعبه دنده [۷۱]، روغن موتور مصرفی [۷۲] و روغن مغز درخت خرما [۸۶]. همه‌ی این منابع تجدیدناپذیر و به نوعی خود یک برش نفتی هستند. بنابراین استفاده از یک برش نفتی جهت ساخت میکروامولسیون و تزریق آن جهت تولید هیدروکربن مخزن ممکن است توجیه‌ناپذیر باشد. همچنین مشکلات محیط زیستی نیز به دنبال استفاده از برخی از این منابع مطرح است.

در این رساله، برای نخستین بار از گازوییل زیستی به عنوان منبع تامین هیدروکربن در ساخت میکروامولسیون استفاده شده است. کاربرد این ماده به منظور ازدیاد برداشت نفت بسیار کم گزارش شده است. Babadagli و همکاران در سال‌های ۲۰۱۰ تا ۲۰۱۲، سوخت زیستی را به عنوان یک افزایه جهت ازدیاد برداشت مخازن نفت سنگین به کمک تزریق بخار پیشنهاد دادند [۸۷، ۸۸]. همچنین اخیراً این ماده جهت ساخت سیالات حفاری پیشنهاد شده است [۸۹].

همچنین لازم به ذکر است که بیشتر مخازن کربناته در دسته بندی مخازن نامتعارف قرار می‌گیرند زیرا به طور عمده دارای دما و شوری بالا هستند. ترکیبات امولسیونی/میکروامولسیونی که در مطالعات گذشته ارائه شده‌اند، اغلب در دمای محیط پایدار بوده‌اند و فرمولاسیون مشخصی تاکنون

مختص استفاده در این مخازن ارائه نشده است که ارائه چنین فرمولاسیونی برای مخازن کربناته در دمای بالا هدف اصلی این رساله است.

۲-۴- ازدیاد برداشت شیمیایی نفت با استفاده از میکروامولسیون‌ها

علی‌رغم طبیعت پیچیده میکروامولسیون‌ها و وجود برخی محدودیت‌ها در روش ساخت آنها، استفاده از آنها در کاربردهای صنعتی و علمی مورد توجه روز افزون است؛ به دلیل کشش بین‌سطحی بسیار پایین، مساحت سطح فراوان، پایداری ترمودینامیکی و قابلیت انحلال پذیری بالا با وجود امتزاج‌ناپذیر بودن فازهای مستقل آبی و آلی. میکروامولسیون‌ها در حوزه‌های مختلفی وارد شده‌اند؛ از جمله ساخت سوخت‌های زیستی جهت جایگزینی سوخت‌های فسیلی، حذف آلودگی‌ها از خاک^۱، ساخت نانوذرات، کاربردهای پزشکی نظیر رهایش دارو^۲ به بافت مورد نظر و ازدیاد برداشت شیمیایی نفت [۹۰].

میکروامولسیون‌ها از جایگاه ویژه‌ای در بین روش‌های ازدیاد برداشت نفت برخوردارند [۹۱]. در مطالعات گذشته علاوه بر این نام، از عناوین دیگر نیز استفاده شده است که همگی به نوعی بیانگر استفاده از این روش هستند؛ نظیر تزریق مایسلار^۳ [۹۲]، سیلابزنی امتزاجی [۹۳]، Maraflood [۹۴] و سیلابزنی سورفکتانت با غلظت بالا [۹۵].

ظاهراً برای نخستین Olson و Gogary در سال ۱۹۶۶ میلادی این روش را پیشنهاد دادند [۹۶] و از آن به بعد مطالعات متنوعی برای ارزیابی این روش در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت به انجام رسید. با توجه به حجم بالای مطالب موجود در منابع علمی و گزارشات صنعتی، در این بخش سعی شد که مروری جامع با تمرکز بر این تکنیک به انجام برسد که جمع‌بندی عناوین آن به صورت مجموعه‌ی زیر است:

-
- 1- Soil remedition
 - 2- Drug delivery
 - 3- Micerillar

۱. جذب [۹۸ و ۹۷].
۲. غربال گری مواد شیمیایی و افزایه‌ها [۹۹ و ۱۰۰].
۳. ارزیابی اقتصادی [۱۰۱ و ۱۰۲].
۴. جریان در محیط متخلخل [۳۲ و ۷۹ و ۱۰۳ و ۱۰۴].
۵. مطالعه‌ی کارآمدی [۷۳ و ۷۷ و ۱۰۷ و ۱۰۵].
۶. رئولوژی و کنترل قابلیت تحرک‌پذیری [۱۰۸ و ۱۰۹].
۷. تاثیر پارامترهای مخزنی [۱۱۴-۱۱۰].
۸. مطالعات رفتار فازی و شیمی-فیزیک فرآیند [۷۷ و ۱۱۷-۱۱۵].
۹. ارتقای مقیاس^۱ مطالعات [۱۱۸ و ۱۱۹].
۱۰. آنالیز حساسیت پارامترها [۱۱۴ و ۱۲۰].
۱۱. مدل‌سازی عددی و شبیه‌سازی فرآیند [۱۲۳-۱۲۱].
۱۲. ترشوندگی [۱۲۴].

آنچه از برآیند مطالعات به دست می‌آید نتایج امیدبخش ازدیاد برداشت ثالثیه در اثر استفاده از این تکنیک کارآمد است که باعث گردید در چندین میدان نفتی در کشور آمریکا از آن استفاده شود؛ همچون: Robinsion Sand در Crawford County [۱۲۵]، Bradford [۱۲۶]، Bell Creek [۱۲۷]، El Dorado [۱۲۸] و Torchlight [۱۲۹]. آنچه در ضمن مرور مطالعات گذشته به وفور مشاهده گردید کاربرد این تکنیک در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مخازن ماسه‌سنگی بود. اما ۹۰ درصد مخازن بسیار بزرگ و بزرگ ایران از نظر تعداد از نوع کربناته هستند که متاسفانه مطالعات زیادی در ارائه‌ی فرمولاسیون مناسب برای کاربرد این تکنیک در این گونه از مخازن به چشم نمی‌خورد.

بنابراین این رساله می‌کوشد تا این خلأ را پر نماید و یک فرمولاسیون جدید و پایدار برای این گونه از مخازن ارائه نماید.

۲-۵- بهینه‌سازی روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت

در سال ۱۹۹۶، Wu و همکاران یک شبیه‌ساز مخزنی را به همراه یک مدل اقتصادی برای بهینه‌سازی روش ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در یک مخزن ماسه‌سنگی استفاده نمودند. بهترین فرمولاسیون تزریق در حالتی بود که هر دوی سورفکتانت و پلیمر در ترکیب حضور داشتند. به‌علاوه، یک آنالیز حساسیت بر مبنای متغیرهای اقتصادی نیز در این مطالعه انجام شد [۱۳۰].

Zerpa و همکاران در سال ۲۰۰۵، یک روش بهینه‌سازی موسوم به Surrogate-based را به منظور تخمین پارامترهای کنترل‌کننده‌ی فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی (شامل غلظت مواد شیمیایی و حجم اسلاگ تزریقی) توسعه دادند. تابع هدف به‌صورت بیشینه‌سازی ازدیاد برداشت تجمعی نفت در یک مخزن تحت تزریق ASP^۱ منظور شد. این روش شامل تلفیقی از یک روش بهینه‌سازی عمومی و تکنیک‌های جایگزین^۲ مانند رگرسیون چند جمله‌ای^۳، کریجینگ^۴، تابع شعاعی^۵ و مدل میانگین وزنی^۶ بود. نتایج این مطالعه نشان داد که روش پیشنهاد شده سریع و کارآمد است. در ادامه‌ی این پژوهش در سال ۲۰۰۷، Carrero و همکاران با استفاده از این روش به آنالیز حساسیت این فرآیند پرداختند [۱۳۱].

Anderson و همکاران در سال ۲۰۰۶ روش ازدیاد برداشت شیمیایی را برای یک مخزن دولومیتی با ترشوندگی مخلوط به کمک آنالیز حساسیت پارامترهای تاثیرگذار شامل غلظت مواد

1- Alkaline-surfactant-polymer
2- Surrogate
3- Polynomial
4- Kriging
5- Radial basis
6- Weighted average

شیمیایی، حجم اسلاگ تزریقی، شوری، ناهمگنی مخزن و جذب سطحی بهینه‌سازی نمودند. نتایج بیانگر کارآمدی طراحی بهینه در گستره‌ی وسیعی از قیمت نفت خام بود [۸].

Prasanphanich و همکاران در سال ۲۰۱۲، پارامتر ارزش فعلی خالص^۱ (NPV) را در فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی نفت با تلفیق یک شبیه‌ساز بومی و روش طراحی آزمایش بهینه نمودند. متغیرهای این مطالعه عبارت بودند از: جرم مواد شیمیایی، نسبت نفوذپذیری عمودی به افقی و حجم اسلاگ‌های تزریقی. برای قیمت‌های نفت ۵۰ دلار به ازای هر بشکه، پارامتر NPV از ۶/۴۲ به ۸/۰۸ میلیون دلار افزایش یافت [۱۳۲].

Douarache و همکاران در سال ۲۰۱۴، روش سطح پاسخ را برای بهینه‌سازی روش ازدیاد برداشت تزریق سورفکتانت و پلیمر استفاده نمودند. مزیت این روش در ذخیره سازی زمان انجام مطالعه توأم با حفظ دقت مورد نیاز بود زیرا با توسعه مدل سطح پاسخ، از انجام شبیه‌سازی‌های بیشتر – که به طور عمده بسیار وقت گیر هستند – جلوگیری شد و پاسخ‌های مورد نیاز به جای انجام شبیه‌سازی‌های متعدد، با استفاده از مدل سطح پاسخ استخراج شدند. در ادامه، مدل توسعه داده شده برای بهینه‌سازی فرآیند استفاده شد [۱۳۳].

Blunt و AlSofi در سال ۲۰۱۴، رفتار رئولوژیکی پلیمر را به عنوان یک سیال غیر نیوتنی به منظور تزریق جهت ازدیاد برداشت شیمیایی با استفاده از روش شبیه‌سازی خطوط جریان^۲ مطالعه نمودند. هدف از انجام این پژوهش، طراحی روش مذکور بود. تابع هدف یعنی NPV به صورت تابعی از پارامترهای غلظت سورفکتانت، حجم اسلاگ تزریقی پلیمر و زمان آغاز فرآیند تعریف شد. نتایج این مطالعه نشان داد که تزریق زودهنگام پلیمر حتی پیش از آغاز تزریق آب هم می‌تواند راهگشا باشد.

1- Net present value
2- Streamline simulation

به‌علاوه، برای یافتن غلظت بهینه‌ی پلیمر بایستی تعادلی بین نسبت تحرک پذیری مطلوب و هرزروی تزریق^۱ برقرار نمود [۱۳۴].

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۳-۱- مطالعات آزمایشگاهی

۳-۱-۱- مواد شیمیایی

مشخصات مواد فعال سطحی مورد استفاده در بخش مطالعات آزمایشگاهی در جدول ۳-۱ ارائه

شده است. در تهیه‌ی سورفکتانت‌ها سعی شد که از یک سو گستره‌ی وسیعی از انواع آنها مورد نظر

قرار گیرد و از سوی دیگر امکان تولید بومی آنها در کشور فراهم باشد.

جدول ۳-۱. مواد فعال سطحی استفاده شده در بخش مطالعات آزمایشگاهی

Order	Trade name	Chemical name	Type	Company/Country	Purity (%)
1	Behdamin T	Triethanolamine Lauryl Ether Sulfate	Anionic	Behdash/Iran	30.67
2	Behdaccinate	Di Sodium Lauryl Ether Sulfosuccinate	Anionic	Behdash/Iran	33.20
3	Solphonate Kh	Sodium Alkylbenzene Sulfonate	Anionic	Behdash/Iran	51.83
4	SLES	Sodium Lauryl Ether Sulfate	Anionic	Padideh Sh./Iran	69.70
5	SDS	Sodium Dodecyl Sulfate	Anionic	Merck/Germany	85.00
6	SDBS	Sodium Dodecylbenzene Sulphonate	Anionic	Acros/USA	88.00
7	Triton X100	Octylphenol Ethoxylate	Cationic	Merck/Germany	99.00
8	Dicationic	Dicationic Gemini	Gemini cationic	Novinchem/Iran	50.00
9	APG 0814	Alkyl polyglycoside	Nonionic	Spec-Chem/China	51.32
10	Behdamid D	Coconut Diethanolamide	Nonionic	Behdash/Iran	84.27
11	Span 20	Sorbitan Monooleate 20	Nonionic	Kimia/Iran	99.00
12	Span 80	Sorbitan Monooleate 80	Nonionic	Kimia/Iran	99.00
13	Tween 80	Polysorbate 80	Nonionic	Kimiagaran E./Iran	97.00
14	Behdaeen	Coco Amido Propil Betaine	Amphoteric	Behdash/Iran	30.00

مشخصات سایر مواد شیمیایی نیز در جدول ۲-۳ قابل مشاهده است.

جدول ۲-۳. سایر ترکیبات شیمیایی استفاده شده در بخش مطالعات آزمایشگاهی

Order	Name	Classification	Company/Country	Assay (%)
1	N-Heptane	Hydrocarbon	Merck/Germany	>99.0
2	N-Decane	Hydrocarbon	Daejung /South Korea	>99.5
3	1-Propanol	Alcohol	Merck/Germany	>99.0
4	2-Propanol	Alcohol	Riedel Dehaen/Germany	>99.5
5	1-Butanol	Alcohol	Merck/Germany	>99.5
6	2-Butanol	Alcohol	Merck/Germany	>99.0
7	NaCl	Salt	Merck/Germany	>99.0

همچنین یک فاز هیدروکربنی جدید به عنوان گازوییل زیستی نیز برای نخستین بار در این

رساله جهت ساخت میکروامولسیون مطرح و استفاده گردید. این ترکیب از دانشکده کشاورزی دانشگاه

تربیت مدرس تهیه و ویژگی‌های آن در جدول ۳-۳ ارائه شد.

جدول ۳-۳. مشخصات گازوییل زیستی

Parameter	Unit	Condition	Value
Viscosity	cp	40 °C	4.0733
Density	g/cm ³	40 °C	0.8601
Flash point	°C	-	171
Palmitic acid (C16:0)	%	-	34.84
Palmitoleic acid (C16:1)	%	-	0.22
Stearic acid (C18:0)	%	-	3.66
Oleic acid (C18:1)	%	-	40.55
Linoleic acid (C18:2)	%	-	13.23
Linolenic acid (C18:3)	%	-	0.51
Cis-linolenic acid (C18:3c)	%	-	0.04
Nonadecanoic acid (C19:0)	%	-	5.81
Other components	%	-	1.14

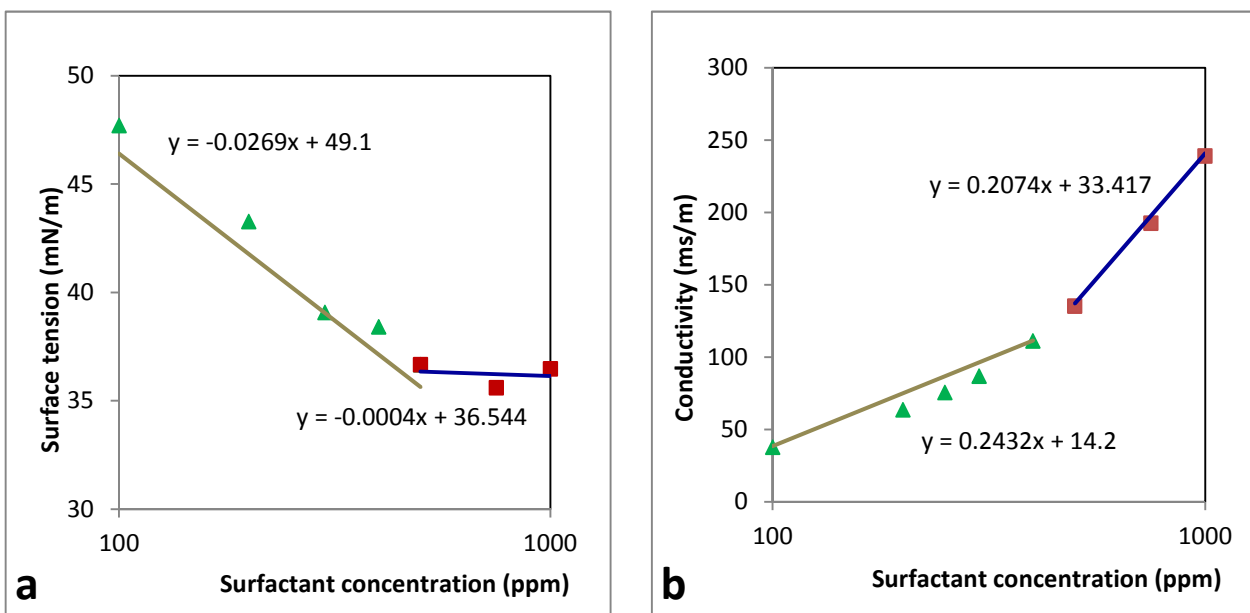
نفت خام نیز از یکی از میادین کشور تهیه شد که مشخصات آن عبارت است از: وزن مخصوص ۰/۸۵۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب در شرایط استاندارد، جرم مولکولی ۱۸۵ گرم بر مول، درجه API برابر ۳۴ و گرانیوی ۴/۴ سانتی پویز در دمای مخزن (۷۵ درجه سانتیگراد). ویژگی‌های اجزای نفت خام در جدول ۳-۴ ارائه شده است. ترکیب اجزای فاز آبی پایه، آب مقطر محصول شرکت زلال با هدایت الکتریکی حدود ۱ میکرو زیمنس بود. همه‌ی مواد شیمیایی بدون هیچ تغییری استفاده شدند؛ فقط نمک قبل از به‌کارگیری در حرارت بالا خشک گردید و در ظرف دسیکاتور محتوی مواد نمزدا نگهداری شد.

جدول ۳-۴. خواص اجزای نفت خام

Component	Boiling temperature (°C)	Weight fraction (%)	Molecular weight (g)	Mole fraction (%)
C2	-	0.0700	30	0.4326
C3	-	0.4200	44	1.7697
iC4	-	0.3000	58	0.9590
nC4	-	0.9500	58	3.0367
iC5	-	1.0400	72	2.6780
nC5	-	1.7500	72	4.5062
C6	36.1-68.7	2.0000	83	4.4431
C7	68.7-98.4	0.9800	94	13.8140
C8	98.4-125.7	2.5700	108	4.4034
C9	125.7-150.8	4.3700	119	6.8301
C10	150.8-174.1	4.4400	132	6.2362
C11	174.1-195.9	4.5200	145	5.7621
C12+	> 195.9	70.5900	290	45.1289

۳-۱-۲- غلظت بحرانی سورفکتانت‌ها

این پارامتر برای سورفکتانت SDBS در بازه‌ای هر چند کوچک در مقالات متغیر بود که برای این منظور از دو روش کشش سطحی با دستگاه CRÜSS (Germany) و هدایت سنجی با دستگاه WTW (Germany) جهت اندازه‌گیری این پارامتر بهره گرفته شد. شکل ۱-۳ نشان می‌دهد که غلظت بحرانی سورفکتانت SDBS در هر دو روش بسیار به یکدیگر نزدیک و حدود ۵۰۰ ppm است.



شکل ۱-۳. غلظت بحرانی سورفکتانت SDBS با استفاده از روش‌های: (a) کشش سطحی و (b) هدایت سنجی

با عنایت به دقت مناسب روش‌های اندازه‌گیری و نزدیکی اعداد به دست آمده با محدوده‌ای که در مقالات به آن اشاره شده است، از اندازه‌گیری پارامتر CMC برای سایر سورفکتانت‌ها صرف نظر شد و در صورت لزوم از مقادیر گزارش شده در مقالات برای آنها استفاده شد.

۳-۱-۳- روش ساخت میکروامولسیون

میکروامولسیون دارای حداقل سه جزء است که برخی اجزای دیگر به تناسب کاربرد و شرایط ساخت، به فرمولاسیون آن افزوده می‌شوند. در اینجا ترکیب دارای پنج جزء بود که در دو فاز مستقل قرار داشتند که پس از تهیه‌ی آنها و اختلاطشان با یکدیگر به نسبت مشخص، میکروامولسیون ساخته شد. با این توضیح، اجزای این ترکیب شیمیایی به شرح زیر است:

۱. فاز آبی:

۱,۱. سیال پایه شامل آب مقطر.

۱,۲. جزء فعال سطحی یعنی سورفکتانت.

۱,۳. جزء کمک- سورفکتانت شامل الکل.

۱,۴. جزء نمک شامل کلرید سدیم.

۲. فاز آلی:

۲,۱. جزء هیدروکربن مانند گازوییل زیستی.

۲,۲. جزء کمک-حلال شامل الکل.

ابتدا نمک کلرید سدیم با غلظت مورد نظر در آب مقطر حل شد تا شورآب به دست آید. در ادامه، سورفکتانت با غلظت مشخص به سیستم افزوده شد تا فاز آبی نهایی شود. تعیین غلظت نمک بر اساس آزمایش‌های تجانس پذیری سورفکتانت انجام می‌شود. به طور مثال، درصد بالای نمک در شوراب ممکن است باعث عدم انحلال مناسب برخی سورفکتانت‌ها شود و موجب راسب شدن آنها گردد. الکل می‌تواند به یک یا هر دو فاز آبی یا آلی افزوده شود که این بستگی به هدف فرمولاسیون دارد. در این رساله، چنانچه الکل به محلول سورفکتانت افزوده شود به آن کمک-سورفکتانت اطلاق

شده است؛ اما در صورت افزودن الکل به فاز آلی جهت ساخت میکروامولسیون نوع ۱ (نفت-در-آب)، کمک-حلال نامیده شده است.

دستورالعمل انجام آزمایشات رفتار فازی به این صورت بود که ابتدا پیپت‌های شیشه‌ای ۱۰ میلی لیتری از قسمت نازل توسط شعله اکسیژن-استیلن مسدود شدند. مجموع حجم فازهای مستقل تخلیه شده در هر پیپت، ۸ سی‌سی بود. مثلاً برای نسبت فاز آبی به آلی^۱ ۱:۱ یا WOR=1 به ترتیب فازهای مستقل آبی و آلی هر کدام به میزان دقیق ۴ سی‌سی در پیپت تزریق گردید. لازم به ذکر است که نسبت WOR می‌تواند برای آزمایش‌های مختلف، متغیر باشد. در ریختن فاز آلی بر روی فاز آبی دقت گردید که این کار به آرامی انجام پذیرد تا از هر گونه مخلوط شدن ناخواسته‌ی فازها جلوگیری به عمل آید. به دنبال آن، انتهای پیپت توسط چسب سیلیکونی مسدود گردید و پیپت به مدت ۱ ساعت در دمای آزمایش قرار گرفت تا سیالات درون آن با دمای آزمایش، هم‌دما شوند. سپس با استفاده از روش هم‌زدن، فازها مخلوط شدند. در این رساله، از انواع روش‌های هم‌زدن استفاده شد تا بهترین روش انتخاب گردد. پس از اتمام عملیات هم‌زدن، پیپت‌ها به حمام حرارتی^۲ دیگر در دمای آزمایش انتقال داده شدند تا سیالات درون پیپت به دلیل جدایش فازی در اثر اختلاف جرم حجمی مایعات به پایداری برسند. تا زمانی که تغییر حجم فازها ادامه داشته باشد، پیپت‌ها بایستی در آون نگهداری می‌شوند. برای اطمینان از ایجاد پایداری در سیستم آزمایشات رفتار فازی، این زمان تا حدود یک ماه و در برخی موارد حدود دو تا سه ماه در نظر گرفته شد؛ گرچه به تعادل رسیدن فازها در اغلب آزمایش‌های انجام شده در زمان‌های بسیار کوتاه‌تر از یک ماه مشاهده شد. پس از حصول اطمینان از ایجاد شرایط تعادل، از نمونه‌ها توسط دوربین عکاسی تصویر تهیه شد و حجم دقیق فازها ثبت گشت.

1- Water oil ratio
2- Oven

۳-۱-۴- روش همزدن

در جدول ۳-۵، تعدادی از روش‌های همزدن فازهای آبی و آلی گردآوری شده‌اند. روش همزدن در فرآیند ساخت میکروامولسیون بسیار مهم است. آنچه در این بین نقش کلیدی دارد این است که روش همزدن در انجام آزمایش‌های رفتار فازی منجر به ساخت میکروامولسیون و نه ماکروامولسیون یا نانوامولسیون گردد. روش همزدن تاثیر مهمی بر نوع امولسیون ایجاد شده و اندازه‌ی ذرات آن دارد. از آنجایی که تشکیل میکروامولسیون یک فرآیند خودبه‌خودی است بایستی از روش‌هایی بهره گرفت که حین اختلاط فازها، انرژی زیاد به سیستم اعمال نشود؛ زیرا در این صورت ماکروامولسیون یا نانوامولسیون تشکیل می‌شود که خارج از موضوع رساله است. روش همزدن فازهای آبی و آلی برای ساخت میکروامولسیون باید به‌گونه‌ای باشد که این فازها خوب به یکدیگر عرضه و با کمترین انرژی با همدیگر مخلوط شوند و فقط سورفکتانت باعث ساخت میکروامولسیون شود.

جدول ۳-۵. روش‌های مختلف همزدن در فرآیند ساخت انواع امولسیون

Mixing method	Mixing time	RPM ¹	Emulsion type	Ref.
Rotospin mixer	24 hour	3.5	Microemulsion	[135]
Hand shaking	1-2 min	-	Microemulsion	[136]
Homogenizer	3	30000	Macroemulsion	[137]
Rectangular paddle stirring	10	750	Macroemulsion	[138]
Ultrasonic	-	-	Macroemulsion	[138]
Six-blade turbine stirring	10	3600	Macroemulsion	[139]
Ultra Turrax	1	8000	Macroemulsion	[140]
Magnetic stirring	15	-	Macroemulsion	[141]
Rotator	90	-	Macroemulsion	[142]
Vortex	-	-	Macroemulsion	[143]

¹ Round per minutes

از جدول ۳-۵ می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که استفاده از روش‌های با انرژی بالا نظیر امواج فراصوت و هم‌زن‌های با دور بالا باعث تشکیل ماکروامولسیون یا نانوامولسیون می‌شود؛ اما استفاده از همزدن دستی یا هم‌زن دورانی با دور بسیار پایین منتج به ایجاد میکروامولسیون خواهد شد.

۳-۱-۴-۱- دستگاه هم زن دورانی

با توجه به بحث مطرح شده در بخش پیشین، دستگاهی برای هم‌زدن پیپت‌ها طراحی و ساخته شد. نمای کلی دستگاه در تصویر a شکل ۳-۲ قابل مشاهده است. این دستگاه یک آون^۱ با قابلیت کنترل حرارتی تا دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتیگراد (دقت ± 3 درجه) با الحاقات زیر است:

الف- تجهیزات الکتریکی شامل یک الکتروموتور گیربکس دار با سرعت بسیار پایین (حداکثر هشت دور در دقیقه) و قابلیت تنظیم تعداد دوران در دقیقه.

ب- تجهیزات مکانیکی شامل ۲ عدد یاتاقان در دو طرف آون، شاسی موتور، شفت انتقال دهنده‌ی سرعت دورانی و ماژول نگه دارنده‌ی پیپت‌ها یا سایر ظروف شیشه‌ای همچون لوله آزمایش. این دستگاه دارای ویژگی‌های منحصر به فرد زیر است:

- ۱- قادر است عمل هم‌زدن را در دمای آزمایش انجام دهد. از آنجایی که دمای هم‌زدن فازهای آبی و آلی بر توزیع اندازه‌ی ذرات میکرومولسیون موثر است [۱۳]، بایستی فازها در دمایی مخلوط شوند که دمای انجام آزمایش رفتار فازی است. به عبارت دیگر، نمی‌توان محتویات پیپت‌ها را به هر علت (مثلاً عدم وجود این دستگاه) در دمای محیط هم‌زد و تنها برای جدایش فازی و به تعادل رسیدن به آون با دمای آزمایش منتقل نمود. بایستی هر دو مرحله در دمای مورد نظر به انجام برسند.
- ۲- می‌تواند برای هم‌زدن محتویات پیپت‌ها استفاده شود (تصویر b شکل ۳-۲). چنانچه بخواهیم از روش‌هایی مانند هم‌زدن مغناطیسی یا امواج فراصوت استفاده کنیم، ابتدا بایستی هم‌زدن فازها در یک بشر دارای مگنت یا پراب^۲ فراصوت انجام داد و سپس نمونه را در پیپت تخلیه نمود. این روش حداقل دو ایراد دارد؛ نخست، نمی‌توان هم‌هی حجم سیالات داخل بشر را در پیپت تخلیه کرد. دوم،

1- Oven
2- Probe

ممکن است جدایش فازی بلافاصله پس از توقف هم‌زدن آغاز گردد و در این صورت انجام مرحله‌ی انتقال به پیپت در فرآیند پایداری میکرومولسیون خلل ایجاد نماید. اما طراحی دستگاه به گونه‌ای است که اختلاط فازها درون پیپت‌ها از طریق گردش پیپت‌ها حول مرکز ثقل‌شان انجام می‌شود.



شکل ۳-۲. دستگاه Rotospin: (a) نمای کلی، (b) دستگاه محتوی پیپت و (c) دستگاه محتوی لوله آزمایش

۳- موتور دستگاه جهت دوران پیپت‌ها به‌گونه‌ای انتخاب شده است تا با سرعت بسیار آرام متناسب با مخازن نفت (سه تا چهار دور در دقیقه)، فازها را با یکدیگر مخلوط نموده و اغتشاشی در فرآیند هم‌زدن به‌وجود نیاورد. آنچه مسلم است در عمق مخزن، سیالات با رژیم جریانی آرام در حرکت هستند و جریان مغشوش در این محیط حاکم نیست. در این صورت، چنان‌چه سرعت هم‌زدن فازهای داخل پیپت بالا باشد باعث اعمال انرژی فیزیکی مازاد بر نیاز یک اختلاط معمولی می‌شود و ممکن است محصول ایجاد شده ماکرومولسیون باشد.

۴- دستگاه برای هم‌زدن هم‌زمان ۴۰ پیپت گنجایش دارد. با توجه به حجم بالای آزمایشات رفتار فازی، استفاده از روش‌هایی نظیر هم‌زدن مغناطیسی یا امواج فراصوت -مستقل از نوع امولسیون تشکیل شده- نیازمند زمان بیشتری هستند. اما طراحی رک^۱ نگه دارنده‌ی پیپت‌ها به‌گونه‌ای است که در هر روز می‌توان آزمایشات زیادی را انجام داد.

۵- برای حصول اطمینان از مخلوط شدن کامل فازهای آبی و آلی و همچنین تضمین رخداد همه‌ی فرآیندهای مورد نظر هنگام تماس داشتن فازها با یکدیگر به منظور تشکیل میکرومولسیون، محتویات هر پیپت حداقل بایستی حدود ۲۴ ساعت در دستگاه هم بخورد. برای این منظور، کیفیت تجهیزات گرمایشی آن و دقت کنترلر حرارتی آن به‌نحوی انتخاب شده است تا بتواند در مدت زمان طولانی، شرایط ترمودینامیکی آزمایش را ثابت نگه دارد.

۶- غیر از پیپت می‌تواند برای ظروف شیشه‌ای دیگر نیز به کار رود. برای ساخت میکرومولسیون جهت آزمایش‌های بعدی یعنی مشخصه‌سازی ویژگی‌های میکرومولسیون و آزمایش‌های ازدیاد برداشت نفت نیاز به حجم بالای میکرومولسیون است که امکان تولید آن در پیپت وجود ندارد. راه‌حل جایگزین استفاده از لوله آزمایش با حجم بالا (در اینجا ۱۰۰ سی‌سی) به‌جای پیپت است که دستگاه

1- Rack

بایستی قادر به همزدن انواع شیشه آلات باشد. طراحی دستگاه به گونه‌ای انجام شده است که برای هر نوع ظرف آزمایشگاهی، یک ماژول (رک) نگه دارنده تعبیه شده است که در هنگام نیاز به استفاده از این ظروف، ماژول نگه دارنده‌ی فعلی (مثلاً پیپت) خارج و ماژول نگه دارنده‌ی مورد نیاز (مثلاً لوله آزمایش) بر شفت دستگاه نصب می‌شود (تصویر c شکل ۳-۲).

۳-۱-۵- آزمایش‌های غربال‌گری

آزمایش‌های طراحی شده در فاز اولیه‌ی غربال‌گری در جدول ۳-۶ ارائه شده‌اند. با استفاده از آزمایش‌های این جدول، به نوعی مطالعات مقدماتی جهت ارزیابی دستورالعمل انجام آزمایشات رفتار فازی، شناسایی روش همزدن مناسب و درک بهتر فرآیند تشکیل میکرومولسیون به انجام رسیدند.

جدول ۳-۶. متغیرها و شرایط آزمایش‌های رفتار فازی در آزمایشات مقدماتی - سری اول

Variable	Surf. Type	Cons. (ppm)	Salinity (%)	Hydrocarbon	CSR ¹	Mixing method	T (°C)
Mixing method	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C7	C41 (0.5)	Rotary mixer	25
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C10	C41 (0.5)	Rotary mixer	25
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	Crude oil	C41 (0.5)	Rotary mixer	25
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C7	C41 (0.5)	Hand shaking	75(±5)
	SDS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C7	C41 (0.5)	Hand shaking	75(±5)
	SDBS	1000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C7	C41 (0.5)	Hand shaking	75(±5)

¹ CSR=co-surfactant to surfactant ratio, C41=1-Butanol

در جدول ۳-۶، روش Rotary mixer به معنی همزدن پیپت‌ها با یک دستگاه دورانی در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و روش Hand shaking شامل همزدن دستی آنها به مدت یک دقیقه است. پس از بررسی روش همزدن، سری دوم آزمایش‌های غربال‌گری که شرایط آنها در جدول ۳-۷ ارائه شده است، با استفاده از گازوییل سوختی به عنوان منبع هیدروکربن و همگی با دستگاه همزن

دورانی^۱ (۳ تا ۴ دور در دقیقه) انجام شدند که در این رساله طراحی و ساخته شد و تفاوت‌های زیادی با دو روش هم‌زدن قبلی (جدول ۳-۶) دارد که در بخش قبل بحث گردید.

جدول ۳-۷. شرایط آزمایش‌های رفتار فازی اولیه با گازوییل سوختی - سری دوم

Variable	Surf. Type	Surf. Cons. (ppm)	Salinity (%)	CSR	Mixing method	T (°C)
Surf. Type & conc.	SDS	1000, 5000, 10000	0	0	Rotary mixer	35
	SDBS	1000, 5000, 10000	0	0	Rotary mixer	35
	SLES	1000, 5000, 10000	0	0	Rotary mixer	35
	Triton	1000, 5000, 10000	0	0	Rotary mixer	35
	APG	1000, 5000, 10000	0	0	Rotary mixer	35
T & Surf. Mix.	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	0	Rotary mixer	20
	APG	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	0	Rotary mixer	20
	SDBS:APG(1:1)	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	0	Rotary mixer	20
	APG	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	0	Rotary mixer	35
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	0	Rotary mixer	35
Alcohol	SDBS	10000	0.5	C31(0.5)	Rotary mixer	20
	SDBS	10000	0.5	C32 (0.5)	Rotary mixer	20
	SDBS	10000	0.5	C41 (0.5)	Rotary mixer	20
	SDBS	10000	0.5	C42 (0.5)	Rotary mixer	20
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C32 (0.5)	Rotary mixer	35
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C41 (0.5)	Rotary mixer	35
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C41 (0.5)	Rotary mixer	35
CSR	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C41 (0.5)	Rotary mixer	35
	SDBS	10000	0, 0.5, 1, 1.5, 2	C41 (2)	Rotary mixer	35

سری سوم آزمایش‌های مقدماتی با هدف شناسایی سورفکتانت مناسب برای انجام آزمایش‌های رفتار فازی اصلی به انجام رسید. در این آزمایش‌ها، غلظت یک درصد از هر یک از ۱۴ سورفکتانت جدول ۳-۱ در محلول آب نمک با محتوای نمک کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی حل گردید. این شوری نزدیک ترکیب آب دریا با محتوای یون‌های محلول^۲ ppm ۴۲۰۰۰ است [۱۴۴]. در این رساله، آب دریا از انحلال ۴/۲ درصد کلرید سدیم (معادل محتوای یون‌های محلول) ساخته شد. علت پایین‌تر در نظر گرفتن شوری در این سری نسبت به شوری آب دریا به مشکل انحلال‌پذیری ضعیف‌تر برخی

1- Rotary mixer
2- Total dissolved solids

سورفکتانت‌های مذکور برمی‌گردد که در شوری‌های بالاتر از این محدوده امکان راسب شدن آنها وجود داشت و بنابراین شوری کمی پایین‌تر از شوری آب دریا لحاظ گردید. پس از تهیه فازهای آبی برای این سری، یک فاز آلی نیز از ترکیب حجمی ۲۰ درصد اتانول به عنوان کمک-حلال و ۸۰ درصد گازوییل زیستی آماده گردید. پس از پرکردن پیپت‌ها با نسبت $WOR=1$ از فازهای آبی محتوی هر سورفکتانت و فاز آلی، پیپت‌ها با استفاده از دستگاه هم‌زن دورانی در دمای مخزن (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) به مدت ۲۴ ساعت مخلوط و به آون دیگری برای حصول پایداری منتقل گردیدند. پیپت‌ها به‌صورت روزانه بازدید شدند و تغییرات آنها ثبت گردید. نگهداری آنها در دمای مخزن به مدت حداقل یک ماه تداوم یافت تا بهترین ترکیب سورفکتانت از بین آنها انتخاب شود.

۳-۱-۶- آزمایشات رفتار فازی اصلی فرآیند تشکیل میکروامولسیون

پس از غربال‌گری روش هم‌زدن، تاثیر پارامترهای اولیه و انتخاب سورفکتانت مناسب، به منظور تاثیر پارامترهای مختلف بر رفتار فازی سیستم شوراب/سورفکتانت/گازوییل زیستی/کمک-حلال و سپس دستیابی به فرمولاسیون بهینه ترکیب میکروامولسیون در دمای مخزن، تست‌های رفتار فازی اصلی با استفاده از روش سطح پاسخ^۱ طراحی گردیدند. طرح مرکب مرکزی^۲ به عنوان محبوب‌ترین طرح روش سطح پاسخ به‌کار گرفته شد که در این صورت، آزمایشات رفتار فازی در سه دسته‌ی کلی طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- طرح فاکتوریال^۳ شامل 2^f آزمایش.

۲- طرح محوری^۴ شامل $2 \times f$ آزمایش.

1- Response surface methodology
2- Central composite design
3- Factorial
4- Axial

۳- چندین نقطه‌ی مرکزی^۱؛ در اینجا شامل ۶ آزمایش که توسط آنها خطای آزمایشگاهی و تکرارپذیری داده‌ها ارزیابی می‌شوند.

طرح مرکب مرکزی قادر است یک رابطه هدفمند ریاضی بین متغیرهای مستقل به عنوان ورودی و پاسخ (خروجی) فرآیند برقرار سازد. این رابطه یک معادله چندجمله‌ای است که شامل عبارت‌های خطی و توان دوم است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^f \beta_i X_i + \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \beta_{ij} X_i X_j \quad (1-3)$$

که در آن Y پاسخ فرآیند، f تعداد متغیرهای مستقل ورودی، β_0 مقدار ثابت، β_i ضرایب عبارت‌های خطی و β_{ij} ضرایب عبارت‌های برهم‌کنش معادله است.

به فرآیند ساخت میکرومولسیون پیشتر اشاره شد. در آزمایش‌های اصلی رفتار فازی، فاکتورهای تاثیرگذار فرآیند عبارت بودند از: غلظت سورفکتانت مناسب (به‌دست آمده از نتایج آزمایشات غربال‌گری)، شوری، غلظت کمک-حلال و کسر حجمی فاز آلی (α) هنگام عملیات اختلاط فازها. گستره‌ی تغییرات متغیرها در جدول ۳-۸ ارائه شده است. همچنین قابلیت انحلال‌پذیری فاز پراکنده (در اینجا فازی آلی) به عنوان پاسخ فرآیند در نظر گرفته شد. پارامتر مذکور پس از حدود چهار هفته (۲۶ روز) از نگهداری پیپت‌ها در دمای مخزن (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) به‌صورت زیر اندازه‌گیری و محاسبه شد که طبق تعریف برای میکرومولسیون‌های نفت-در-آب به بیشترین حجم فاز آلی (پراکنده) اطلاق می‌گردد که در حجم واحد فاز آبی (پیوسته)، حل شده است:

$$S_o = \frac{V_o}{V_l} \times 100 \quad (2-3)$$

1- Center point

که در آن S_0 پارامتر قابلیت انحلال پذیری (درصد)، V_0 حجم فازی آلی محتوی گازوییل زیستی و کمک-حلال (میلی لیتر) و V_1 حجم فازی آبی محتوی محلول سورفکتانت و نمک (میلی لیتر) است [۱۴۵].

غلظت مواد شیمیایی در فازهای آبی و آلی و همچنین نسبت حجمی اختلاط این فازها در هر پیپت به صورت سیستماتیک از طریق روش طراحی آزمایش مشخص گردید. مطابق معادله (۲-۳) و براساس سطح‌های ارائه شده برای چهار فاکتور مورد ارزیابی در جدول ۳-۸، یک طرح فاکتوریال شامل 2^4 آزمایش، یک طرح محوری شامل 2×4 آزمایش و ۶ آزمایش نقطه میانی تشکیل دهنده‌ی طرح کلی جدول آزمایش‌ها بودند که در مجموع ۳۰ آزمایش در نظر گرفته شد که به انجام رسیدند و سپس مورد تحلیل آماری قرار گرفتند تا یک معادله با درجه اعتبار بالا بر داده‌ها برازش گردد. این معادله پاسخ فرآیند را به عنوان تابعی ریاضی از چهار فاکتور تاثیرگذار مدل‌سازی می‌نماید.

جدول ۳-۸. بازه‌ی تغییرات متغیرهای فرآیند ساخت میکروامولسیون پایدار در دمای مخزن

Factor	Code	Unit	Symbol/Abb.	Low axial	Low factorial	Center	High factorial	High axial
Log (surf. Conc.)	A	(wt%)	C_{PS}	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Salinity	B	(wt%)	S	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Co-solvent content	C	(v%)	C_{Eth}	0	5	10	15	20
$\alpha = \text{oil}/(\text{oil} + \text{water})$	D	(v%)	α	10	20	30	40	50

۳-۱-۷- بهینه‌سازی میکروامولسیون ساخته شده

پس از ارزیابی و مدل‌سازی رفتار فازی سیستم اصلی میکروامولسیون، از معادله‌ی برازش‌شده برای بهینه‌سازی ترکیب آن استفاده گردید. بهینه‌سازی فرمولاسیون کاربرد موفقیت‌آمیز تزریق میکروامولسیون را به منظور ازدیاد برداشت شیمیایی نفت تضمین می‌نماید. روش سطح پاسخ علاوه بر

مدل‌سازی آماری، می‌تواند بهترین چیدمان فاکتورها را برای دستیابی به مقدار بهینه‌ی پاسخ مشخص نماید. در این مطالعه، معیارهای بهینه‌سازی به شرح زیر تعریف شدند:

۱. معیار "In range" برای غلظت سورفکتانت، محتوای کمک-حلال و درصد حجمی فاز آلی.
 ۲. معیار "Equal to" برابر ۴/۲ درصد وزنی نمک کلرید سدیم به عنوان شوری سیستم زیرا شوری آب خلیج فارس برابر این مقدار است [۱۴۴].
 ۳. معیار "Maximize" برای پاسخ فرآیند یعنی قابلیت انحلال‌پذیری فاز آلی.
- پس از شناسایی ترکیب بهینه، ویژگی‌های آن در مرحله بعد توسط آنالیزهای مختلف مشخصه‌سازی گردید و در ادامه، آزمایش‌های ازدیاد برداشت نفت برای این ترکیب به‌انجام رسید تا کارایی آن برای افزایش تولید مخازن کربناته در دمای بالا بررسی شود.

۳-۱-۸- مشخصه‌سازی ترکیب بهینه میکروامولسیون

میکروامولسیون ترکیبی پیچیده است و اثبات ساخت و همچنین تعیین ویژگی‌های آن نیازمند انجام آنالیزهای گوناگون است. فرمولاسیون بهینه با استفاده از روش‌های مختلف مشخصه‌سازی گردید که عبارت‌اند از: توزیع اندازه ذرات، پتانسیل زتا^۱ در دمای پایداری میکروامولسیون (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) و به‌علاوه در دمای محیط (۲۵ درجه‌ی سانتیگراد)، هدایت الکتریکی، مشاهدات میکروسکوپی زیر نور پلاریزه، کشش سطحی، کشش بین‌سطحی و گرانشی. آنچه اهمیت بخش مشخصه‌سازی را آشکارتر می‌سازد این است که تمامی آزمایش‌های بخش مشخصه‌سازی در دمای مخزن یا همان دمای پایداری میکروامولسیون یعنی به‌انجام رسیدند.

1- Zeta potential

اندازه متوسط ذرات فاز پراکنده و توزیع آن با استفاده از پراکندگی نور لیزر^۱ توسط دستگاه Malvern Zetasizer Nano ZS (United Kingdom) به دست آمد. سپس با استفاده از همین دستگاه، پتانسیل زتا و هدایت الکتریکی میکرومولسیون نیز اندازه‌گیری شدند.

به دلیل پیچیدگی سیستم‌های کلویدی، در اثر اختلاط هر فاز آبی و آلی ممکن است الزاماً میکرومولسیون تشکیل نشود و ترکیبات دیگری غیر از میکرومولسیون همچون فازهای کریستال مایع^۲ ایجاد شوند. برای تشخیص میکرومولسیون از این ترکیبات، فرمولاسیون بهینه زیر نور پلاریزه آنالیز شد. برای این منظور، یک قطره از میکرومولسیون با استفاده از پیپت بر روی لام شیشه‌ای چکانده شد. سپس یک لام دیگر بر روی آن قرار گرفت. در ادامه، تصاویر میکروسکوپی نمونه در دو حالت نور پلاریزه و غیرپلاریزه با بزرگنمایی ۲۴۰ برابر تهیه و مقایسه شدند. برای این منظور از میکروسکوپ Wild (Switzerland) استفاده شد.

کشش سطحی میکرومولسیون بهینه با استفاده از روش حلقه‌ی Du Noüy توسط دستگاه Krüss K10 (Germany) در دمای مخزن اندازه‌گیری شد. دقت حمام آبی کنترل‌کننده‌ی دمای دستگاه ۰/۱ درجه‌ی سانتیگراد بود که بسیار قابل قبول می‌باشد. کشش سطحی میکرومولسیون با مقادیر کشش سطحی فازهای آبی و آلی به وجود آورنده‌ی میکرومولسیون مقایسه گردید.

با توجه به ظاهر زجاجی^۳ و نه شفاف^۴ میکرومولسیون، امکان اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی میکرومولسیون و نفت خام مخزن با استفاده از روش‌های قطره‌ی معلق^۵ و قطره‌ی گردان^۶ فراهم نشد زیرا اساس کار این روش‌ها آنالیز تغییرات شکل قطره‌ی معلق یا گردان مایع سبک‌تر (جرم حجمی

1- Laser light scattering
2- Liquid crystalline
3- Transparent
4- Clear
5- Pendant drop
6- Spinning drop

کمتر) در اثر شناوری در مایع سنگین تر است که در این صورت بایستی رنگ این مایع بسیار شفاف (مثلاً شبیه آب مقطر) باشد تا امکان تهیه تصویر از تغییر شکل قطره فراهم شود. راه حل جایگزین تخمین کشش بین سطحی میکرومولسیون و نفت خام از معادله Huh است که در فصل اول در معادلات (۸-۱) و (۱۰-۱) ارائه شد. برای این منظور، یک آزمایش رفتار فازی دیگر طراحی گردید که فازهای آبی و آلی آن به ترتیب ترکیب میکرومولسیون بهینه و نفت خام مخزن بود. سپس پارامتر نسبت انحلال پذیری برای این سیستم محاسبه و از معادله مذکور، کشش بین سطحی پیش بینی شد. گر انرژی میکرومولسیون بهینه و فازهای مستقل آبی و آلی تشکیل دهنده آن توسط دستگاه ویسکومتر DBR Stand-Alone DB Robinson Design & Manufacturing Ltd (Canada) در دمای مخزن اندازه گیری شدند.

۳-۱-۹- آزمایشات ازدیاد برداشت نفت در سنگ های کربناته

به منظور ارزیابی کارآمدی تزریق میکرومولسیون با ترکیب بهینه سازی شده جهت ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مخازن کربناته در دمای بالا، آزمایشات مختلف ازدیاد برداشت نفت بر نمونه های کربناته طراحی و به انجام رسید تا کارآمدی این ترکیب شیمیایی در این مخازن به اثبات برسد. ساختار زمین شناسی مخازن کربناته نشان می دهد که به طور عمده می توان آنها را در دو دسته ی شکافدار و غیر شکافدار (متداول) قرار داد که سازوکار تولید از آنها کاملاً با یکدیگر متفاوت است. در نتیجه دو سناریوی مجزا برای ارزیابی کارآمدی میکرومولسیون در این دو محیط متخلخل در نظر گرفته شد. برای این منظور، آزمایش های آشام خودبخودی و زاویه تماس برای ارزیابی پدیده ی آشام در مخازن شکافدار در ناحیه ی آب روفته و تغییر کیفی ترشوندگی به انجام رسیدند؛ در حالی که آزمایشات سیلابزنی در مغزه و مشاهده ی جریان سیال در میکرومدل برای ارزیابی ازدیاد برداشت شیمیایی میکرومولسیون ها در محیط متخلخل متداول طراحی شدند.

۳-۱-۹-۱- آمادگی‌سازی نمونه‌های سنگ و سیال

سه نمونه کربناته جهت استفاده در آزمایشات مختلف مغزه‌گیری شدند (جدول ۳-۹). همچنین برای ساخت نمونه‌های معرف^۱ آب دریا و آب سازند، شوری متداول آب دریای خلیج فارس و آب سازند میادین نفتی کربناته‌ی ایران در نظر گرفته شد. خواص سیالات آزمایشات نفت در جدول ۳-۱۰ ارائه شده است.

جدول ۳-۹. مشخصات مغزه‌های کربناته استفاده شده در آزمایشات مختلف

Core name	Length (mm)	Diameter (mm)	Porosity (%)	Air permeability (md)	Swi (%)
C1	75.08	38.57	12.64	0.57	12.10
C2	92.35	38.54	6.84	0.22	15.14
C3	72.44	38.35	15.70	0.87	17.04

جدول ۳-۱۰. خواص سیالات آزمایش‌های نفت

Fluid	Basic fluid	Salt	Salinity (%)	Viscosity (cp) @ 75°C	API (°)
Formation water	Distillated water	NaCl	20.0	0.469	-
Sea water	Distillated water	NaCl	4.2	0.424	-
Crude oil	-	-	-	4.400	31

جهت آماده‌سازی مغزه‌ها در آزمایش‌های گوناگون از یک دستورالعمل واحد استفاده شد. ابتدا، مغزه‌ها با استفاده از روش تقطیر-استخراج^۲ در ستون ساکسوله^۳ شسته شدند. ترکیب مایع شستشو دهنده شامل تولوئن: اتانول به نسبت ۷۰:۳۰ بود و شستشو حداقل به مدت یک ماه به طول انجامید. سپس مغزه‌ها به مدت ۵ روز در حمام حرارتی با دمای بالای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. ادامه‌ی مراحل آماده‌سازی برای هر مغزه به صورت مجزا دنبال شد. برای این منظور،

^۱ - Representative

^۲ - Distillation-extraction

^۳ - Soxhlet

مغزه‌ی مورد نظر در دستگاه نگه‌دارنده‌ی مغزه^۱ قرار گرفت. به دنبال آن، سیستم خلأ^۲ به دستگاه اضافه گردید تا آن را به مدت حداقل ۸ ساعت خلأ نماید و متعاقب آن سیستم بی درنگ اشباع از آب سازند گردید. در این صورت می‌توان اطمینان حاصل کرد که مغزه به طور کامل از آب سازند اشباع شده است. برای ایجاد تعادل یونی بین سطح سنگ و آب سازند، سیستم به مدت یک شبانه روز در همین حالت رها شد. برای اطمینان کامل از اشباع ۱۰۰ درصدی مغزه از آب سازند و اندازه‌گیری نفوذپذیری مطلق مایع، مغزه تحت سیلابزنی با آب سازند با پمپ Vinci (France) قرار گرفت و عملیات تزریق تا چندین برابر حجم حفرات^۳ مغزه تداوم یافت. اندازه‌گیری نفوذپذیری مایع در چندین نرخ تزریق مختلف تکرار شد تا محاسبات از دقت بالایی برخوردار گردد (حداقل سه نرخ تزریق). معادله‌ی داریسی مقدار نفوذپذیری را مشخص می‌نماید:

$$Q = -\frac{KA dp}{\mu dx} \quad (3-3)$$

که در آن Q نرخ تزریق (cm^3/s)، K نفوذپذیری مطلق (D)، A مساحت سطح مغزه (cm^2)، μ گرانیوی مایع (cp)، $\frac{dp}{dx}$ گرادیان فشار در طول مغزه (atm/cm) است. بعد از این مرحله، نفت خام در نرخ‌های تزریق مختلف به مغزه‌ی اشباع از آب سازند تزریق شد تا آب سازند را جابجا و تولید نماید و مغزه را در حالت اشباع آب کاهش نیافتنی^۴ قرار دهد. تزریق نفت خام از هر دو جهت مغزه به انجام رسید تا توزیع سیالات درون مغزه یکنواخت گردد. در ادامه برای انجام فرآیند پیرشدگی^۵، مغزه از درون دستگاه مغزه نگهدار خارج گردید و درون نفت خام در یک سلول استیل در بسته به مدت حداقل یک ماه قرار گرفت. دمای این فرآیند ۱/۵ برابر دمای مخزن

-
- 1- Core holder
 - 2- Vacuum unit
 - 3- Pore volume
 - 4- Irreducible water saturation
 - 5- Aging

(برابر ۱۱۲ درجه‌ی سانتیگراد) تعیین شد تا تغییر ترشوندگی مغزه به شرایط اولیه بازگردانی^۱ بهتر انجام شود. به منظور تازه سازی نفت درون مغزه و تخلیه ترکیبات سنگین موجود در نفت خام همچون آسفالتین که به طور احتمالی ممکن است در مدت زمان طولانی پیرشدگی در مغزه رسوب کرده باشند، به صورت مجدد نفت خام به مغزه تزریق گردید. پس از پایان این مرحله، مغزه جهت انجام آزمایش‌های اصلی ازدیاد برداشت نفت آماده است.

۳-۱-۹-۲- آشام خودبخودی

هدف از طراحی این آزمایش‌ها، ارزیابی پتانسیل بهره‌گیری از میکروامولسیون‌ها در ناحیه‌ی آب روفته‌ی^۲ مخازن شکافدار بود؛ به طوری که آب موجود در شبکه‌ی شکاف که احاطه کننده‌ی ماتریس است توسط میکروامولسیون جابجا شود و سپس میکروامولسیون بتواند وارد ماتریس شود و نفت آن را تولید نماید. لازم به ذکر است که در اینجا مفهوم آشام به افزایش اشباع مایع احاطه کننده‌ی ماتریس (اسلاگ آب دریا یا میکروامولسیون) باز می‌گردد تا بتواند نفت را تولید نماید و به مفهوم تغییرات اشباع فازهای تر و غیر تر نیست.

سه آزمایش آشام خودبخودی در شرایط دمایی مخزن یعنی ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد با استفاده از دو مغزه در نظر گرفته شد و در آنها تولید نفت نسبت به گذشت زمان اندازه‌گیری و ثبت گردید تا کارآمدی میکروامولسیون در آشام به ماتریس سنگ و تولید نفت در جای آن ارزیابی شود. در آزمایش اول، مغزه C1 در سلول شیشه‌ای موسوم به سلول آموت^۳ قرار گرفت که اشباع از آب دریا بود. این آزمایش به مدت حدود ۱۰۰۰ ساعت ادامه یافت تا از شرایط اشباع نفت باقیمانده^۴ اطمینان حاصل

1- Restore

2- Water invaded zone

3- Amott cell

4- Residual oil saturation

شود. البته آشام فرآیندی آهسته است که ممکن است نیاز به اختصاص زمان‌های طولانی‌تر داشته باشد که محدودیت زمان‌بندی رساله اجازه در نظر گرفتن زمان بیشتر را برای آزمایش اول نداد و معیار عدم تولید نفت در یک دوره طولانی جایگزین گردید. سپس، همین مغزه به درون سلول شیشه‌ای دیگری محتوی میکروامولسیون با ترکیب بهینه در دمای مخزن انتقال داده شد تا نفت تولید شده‌ی مازاد بر آشام آب دریا به عنوان ازدیاد برداشت ثالثیه در اثر آشام خودبخودی میکروامولسیون ثبت شود. آزمایش سوم، آشام خودبخودی میکروامولسیون بر مغزه C2 بود درحالی‌که این مغزه از ابتدا در محلول میکروامولسیون قرار گرفت. نمودار تجمعی تولید نفت در سه آزمایش ترسیم و با یکدیگر مقایسه شد.

۳-۱-۹-۳- اندازه‌گیری زاویه تماس

برای تایید آزمایشات آشام خودبخودی و ارزیابی دقیق‌تر نتایج آن، اندازه‌گیری کیفی تغییر ترشوندگی سطح سنگ در اثر تماس با میکروامولسیون با بهره‌گیری از اندازه‌گیری زاویه تماس فراهم شد. برای این منظور، ابتدا چهار نمونه‌ی بلور کلیست برش داده شدند و به‌صورت بسیار ظریف سطح آنها صیقل داده شد. سپس نمونه‌ها توسط تولوئن و استون شسته شدند. متعاقب آن، نمونه‌های کلیست حدود یک شبانه روز در آب سازند قرار داده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها در نفت خام در دمای ۱۱۲ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفتند تا فرآیند پیرشدگی را بگذرانند. پس از خارج ساختن نمونه‌های بلور از سلول استیل محتوی نفت خام، بلافاصله آنها با تولوئن و جریان باد شسته شدند. اولین نمونه‌ی آماده‌شده به عنوان نمونه‌ی شاهد کنار گذاشته شد. اما سه نمونه بلور بعدی در سه سیال مختلف در دمای مخزن قرار گرفتند که به ترتیب عبارت‌اند از: آب دریا، محلول میکروامولسیون با ترکیب بهینه و فاز مستقل آبی (محتوی سورفکتانت و نمک) که از آن محلول

میکرومولسیون بهینه به وجود آمده بود. بعد از اتمام این دوره که در اصطلاح دوره‌ی بهبود^۱ نامیده می‌شود، سه بلور کلسیت با آب مقطر شسته و خشک شدند. سپس، زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب دریا بر سطح هر چهار نمونه اندازه‌گیری شد. برای این منظور، هر بلور کلسیت بر روی سطح کاملاً افقی بدون لرزش^۲ قرار گرفت و یک قطره آب دریا با استفاده از پمپ سرنگی (New Era NE 1010 (USA) با نرخ تزریق بسیار کم یعنی $1 \mu\text{l}/\text{m}$ از یک نازل با سطح مقطع بسیار کوچک چکانده شد. قطره در لحظه‌ی تماس با سطح بلور توسط میکروسکوپ Dino-Lite Digital Microscope AM-4013 (China) تصویربرداری شد و زاویه‌ی تماس آن با استفاده از روش آنالیز شکل قطره^۳ (LB-ADSA) محاسبه شد [۱۴۶]. استفاده از پمپ، یکسان بودن حجم قطرات چکانده شده (در اینجا حدود ۱۰ میکرولیتر) را بر سطوح مختلف تضمین می‌نماید که امکان مقایسه زاویه‌ی تماس نمونه‌ها با یکدیگر را فراهم می‌نماید. همچنین برای افزایش اعتبار نتایج، برای هر نمونه آزمایش یک بار تکرار شد.

۳-۱-۹-۴- آزمایشات سیلابزنی در مغزه

یک آزمایش تزریق در مغزه در شرایط مخزن طراحی و پیاده‌سازی گردید که تولید نفت باقیمانده پس از تزریق آب دریا در اثر تزریق اسلاگ میکرومولسیون با فرمولاسیون بهینه بررسی شود تا کارآمدی بهره‌گیری از این تکنیک در مخازن کربناته عادی (غیرشکاف دار) جهت ازدیاد برداشت ثالثیه ارزیابی شود.

برای این منظور، مغزه C3 به صورت افقی در دستگاه مغزه نگهدار قرار داده شد. برای شبیه‌سازی شرایط مخزن، تمامی سیستم درون آن مخصوص در دمای ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد قرار

1- Treatment
2- Vibration free
3- Low-band axisymmetric drop shape analysis

گرفت. ابتدا به سیستم زمان کافی داده شد تا دمای آن و فشار روباره‌ی^۱ اعمال شده (حدود ۷۰۰ پام) به تعادل برسند. در این مدت، مغزه تحت تزریق نفت با سرعت بسیار پایین قرار داشت. پس از ایجاد شرایط تعادلی، نخستین سناریو^۲ سیلابزنی مغزه با آب دریا بود. نرخ تزریق به گونه‌ای تنظیم گشت که سرعت حرکت جبهه‌ی سیال جابجا کننده برابر سرعت حرکت جبهه سیال در عمق مخزن گردد که به طور متداول معادل یک فوت در روز در نظر گرفته می‌شود. هنگام تزریق، سیالات خروجی از مغزه در لوله‌های شیشه‌ای ۱۰ سی‌سی جمع‌آوری شد و پس از جداسازی آب از نفت، حجم تجمعی آب و نفت تولیدی از مغزه در مدت زمان تزریق محاسبه و ثبت گردید. در این صورت، تغییر اشباع سیالات درون مغزه قابل اندازه‌گیری است. سیلابزنی با آب دریا تا جایی تداوم یافت که تولید نفت ناچیز گردد که معیار برش نفت^۳ زیر یک درصد در نظر گرفته شد. سناریوی بعدی، تزریق اسلاگ میکروامولسیون با حجم ۰/۳۵ برابر حجم حفرات مغزه بود و بلافاصله بعد از آن، مغزه تحت سیلابزنی مجدد با آب دریا قرار گرفت تا اثر تزریق میکروامولسیون بر تولید نفت باقیمانده در مخزن بررسی گردد. در این مرحله نیز سیالات تولیدی در لوله‌های شیشه‌ای جمع‌آوری شد و تغییرات حجم سیالات درون مغزه محاسبه و گزارش گردید.

پس از پیاده‌سازی مرحله‌ی تزریق میکروامولسیون (شامل تزریق اسلاگ میکروامولسیون و بازگردانی سیستم به سیلابزنی با آب دریا)، یک سناریوی دیگر نیز به اجرا درآمد که در آن اسلاگ سورفکتانت (فاز آبی مستقل تشکیل دهنده‌ی میکروامولسیون) با حجم تزریق برابر سناریوی قبلی به مغزه سیلابزنی شد و به‌صورت مجدد سیستم به سیلابزنی با آب دریا بازگشت. نتایج این سه سناریو با یکدیگر مقایسه گردید.

1- Overburden pressure
2- Scenario
3- Oil cut

۳-۱-۹-۵- آزمایشات میکرومدل

آزمایشات میکرومدل تنها با هدف مشاهده‌ی بصری نحوه حرکت جریان میکروامولسیون در محیط متخلخل به انجام رسیدند و امکان ارزیابی ضریب بازیافت واقعی نفت از طریق آنها فراهم نیست زیرا ابعاد حفرات میکرومدل چند مرتبه از ابعاد حفرات محیط متخلخل سنگ مخزن بزرگ‌تر هستند و در نتیجه نیروهای موئینه که نقش مهمی در کنترل جریان در مخازن نفت دارند در میکرومدل بسیار ضعیف هستند.

الگوی میکرومدل [۳۴] در شکل ۳-۳ قابل مشاهده است. با توجه به این الگو، یک میکرومدل شیشه‌ای با استفاده از یک روش ترکیبی لیزر-شیمیایی ساخته شد که توصیف مراحل ساخت آن در جای دیگر به تفصیل اشاره شده است [۱۴۷]. ویژگی‌های میکرومدل ساخته شده در جدول ۳-۱۱ قابل مشاهده است. در این جدول پارامتر نسبت منظر^۱ به قطر متوسط حفرات تقسیم بر قطر متوسط گلوگاه‌ها اطلاق می‌شود و عدد هم‌آرایی^۲ به صورت تعداد گلوگاه‌های متصل کننده‌ی حفرات به یکدیگر تعریف می‌شود.

جدول ۳-۱۱. ویژگی‌های میکرومدل

Pattern type	Dimensions (mm ²)	Average depth (μm)	Porosity (%)	Permeability (mm ²)	Aspect ratio	Coordination number
Heterogeneous	60×60	60±10	50	6.25×10 ⁻⁵	1.6-6	2-6

مراحل انجام هر آزمایش میکرومدل به سه گام اصلی تقسیم می‌شود: آماده‌سازی، سیلابزنی و شستشو. میکرومدل در گام نخست در قاب نگه‌دارنده‌ی خود قرار گرفت. سپس سیستم خلأ شد و

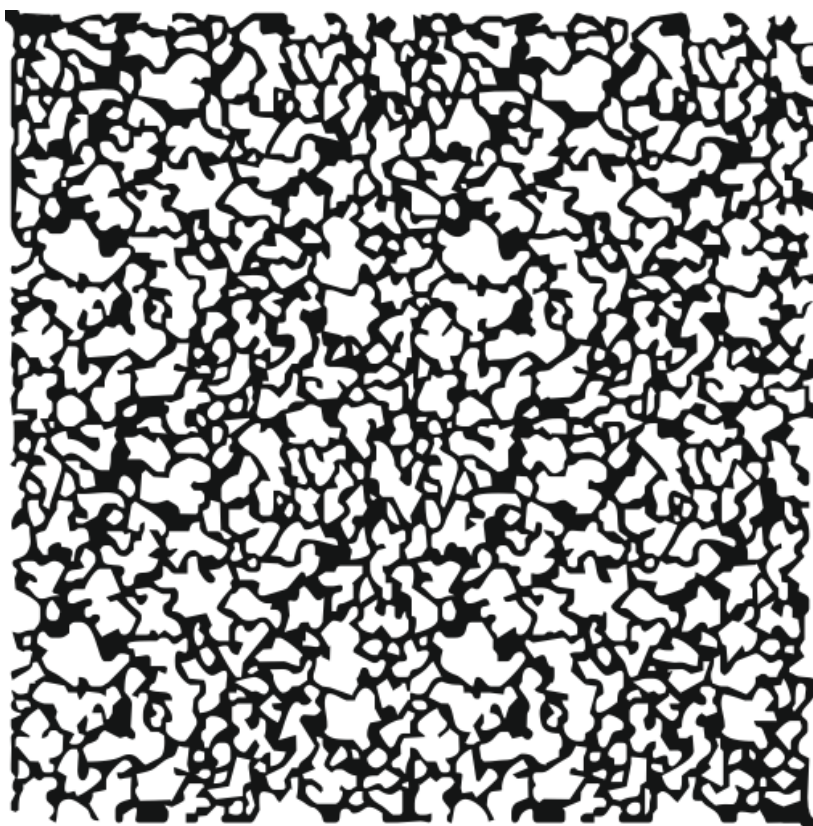
1- Aspect ratio

2- Coordination number

بلافاصله از آب سازند اشباع گردید و به دنبال آن نفت خام به درون میکرومدل تزریق شد تا آب سازند جابجا شود و مرحله‌ی آماده‌سازی میکرومدل با دستیابی به اشباع آب کاهش نیافتنی به اتمام برسد. در مرحله سیلابزنی، آب دریا با ترکیب بهینه به درون میکرومدل تزریق گردید. نرخ تزریق به گونه‌ای تنظیم گشت که سرعت حرکت جبهه درون محیط متخلخل برابر سرعت آن در مخازن واقعی نفت (یک فوت در روز) گردد. مرحله‌ی سیلابزنی در زمان رسیدن جبهه سیال تزریقی به خروجی میکرومدل متوقف گشت که به این لحظه، زمان میان شکنی¹ گفته می‌شود. در مرحله‌ی پایانی آزمایش، میکرومدل با تزریق تناوبی تولوئن و استون شسته شد. تمامی مراحل تزریق با استفاده از پمپ سرنگی بسیار دقیق (New Era-NE 1010) به انجام رسید.

در آزمایش دوم، به جای استفاده از آب دریا در مرحله‌ی سیلابزنی، اسلاگ میکروامولسیون تزریق شد. برای مقایسه‌ی نتایج این دو آزمایش، یک پنجره‌ی تصویربرداری یکسان در حوالی مرکز میکرومدل نشانه گذاری شد و تجهیزات تصویر برداری به گونه‌ای ثابت گشت که در این دو آزمایش، جریان سیالات از یک پنجره ثابت تصویربرداری شود و امکان مقایسه‌ی منطقی نتایج تزریق آب دریا و محلول میکروامولسیون با فرمولاسیون بهینه فراهم باشد.

1- Breakthrough time



شکل ۳-۳. الگوی میکرومدل ساخته شده

۳-۲- بهینه‌سازی چندهدفه‌ی روش تزریق میکروامولسیون

هدف بخش دوم این رساله، تلفیق الگوریتم‌های هوش مصنوعی جهت توسعه یک الگوریتم^۱ به منظور بهینه‌سازی چندهدفه تزریق میکروامولسیون به منظور ازدیاد برداشت نفت است که در آن جنبه‌های فنی و اقتصادی فرآیند به صورت هم‌زمان لحاظ گردند. یک الگوریتم برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی عملیات ازدیاد برداشت شیمیایی نفت ارائه گردید که در شکل ۳-۴ قابل رویت است. ابتدا،

1- Algorithm

الگوریتم ارائه شده با استفاده از یک مطالعه موردی^۱ چالشی اعتبارسنجی شد. در این مطالعه موردی، از داده‌های منتشر شده در مقاله‌ی Jeirani و همکاران در سال ۲۰۱۳ [۱۴۸] استفاده و نتایج با روش قبلی ارائه‌شده مقایسه شد. پس از اطمینان از عملکرد موفق این الگوریتم، بهینه‌سازی چندهدفه‌ی فرمولاسیون ارائه شده در بخش نخست این رساله به عنوان مطالعه موردی دوم به انجام رسید.

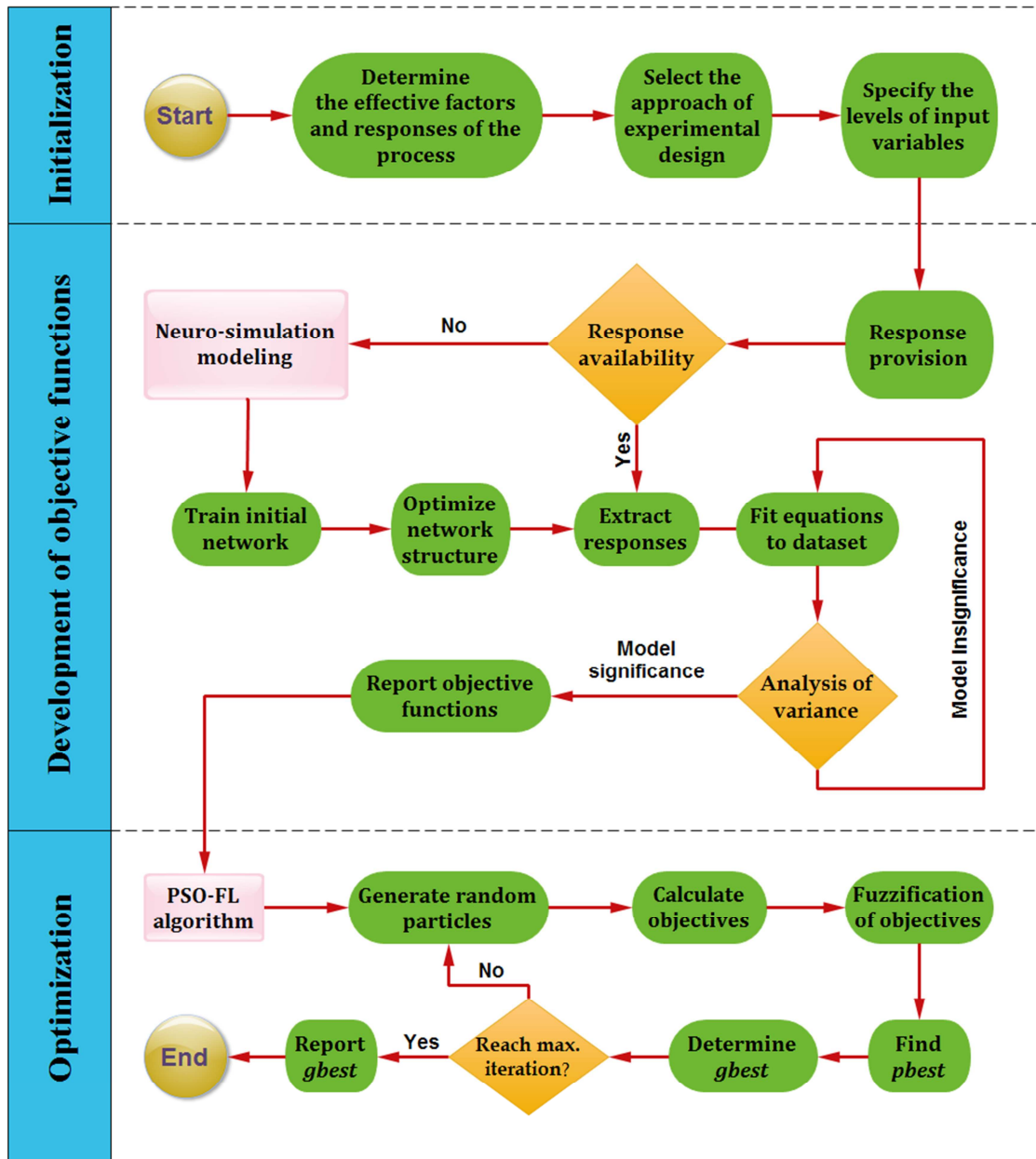
۳-۲-۱- فرآیندهای تحت مطالعه

۳-۲-۱-۱- مطالعه‌ی موردی ۱

شامل یک میکروامولسیون تری‌گلیسیرید^۲ بود که به منظور ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مخازن ماسه‌سنگی توسعه داده شد. چهار پارامتر تاثیرگذار ورودی عبارت بودند از: غلظت سورفکتانت APG^۳، شوری، غلظت کمک-سورفکتانت GM^۴ و محتوای فاز آب در ترکیب میکروامولسیون. همچنین پارامترهای کشش بین‌سطحی و کارآمدی مواد شیمیایی^۵ نیز به عنوان پاسخ‌های این فرآیند در نظر گرفته شدند. تعریف کارآمدی مواد شیمیایی عبارت است از: نسبت سود به دست آمده از ازدیاد برداشت نفت در اثر تزریق میکروامولسیون تقسیم بر هزینه‌ی مواد شیمیایی. لازم به ذکر است که در داده‌های جمع‌آوری شده از مقالات، پاسخ‌ها شامل کشش بین سطحی و درصد تولید نفت^۶ (RF) بودند. از آنجایی که این دو پاسخ از یکدیگر مستقل نیستند و با کاهش کشش بین سطحی، درصد تولید نفت نیز افزایش می‌یابد در نتیجه، در انتخاب تابع دوم الگوریتم بهینه‌سازی، پارامتر

-
- 1- Case study
 - 2- Triglyceride
 - 3- Alkyl poly glycoside (APG)
 - 4- Glyceryl monooleate
 - 5- Chemical efficiency
 - 6- Recovery factor (%)

کارآمدی مواد شیمیایی جایگزین درصد تولید نفت شد زیرا در این پارامتر، جنبه اقتصادی ساخت میکرومولسیون نیز لحاظ شده است که نه تنها با فاکتور کشش بین سطحی تناسب مستقیم ندارد بلکه با این دو پاسخ در رقابت^۱ با یکدیگر نیز هستند.



شکل ۳-۴. الگوریتم مدل سازی و بهینه سازی چندهدفه

1- Competing objectives

دامنه‌ی تغییرات این پارامترها در جدول ۳-۱۲ ارائه شده است. با توجه به مقیاس آزمایشگاهی داده‌ها فقط هزینه‌ی جاری مواد شیمیایی در نظر گرفته شد. اما چنانچه لازم باشد این تکنیک در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد، علاوه بر مواد شیمیایی هزینه‌های سرمایه‌ای مانند تجهیزات سطح‌الارضی مورد نیاز برای کارخانه‌ی فرمولاسیون میکرومولسیون نیز بایستی در محاسبات اقتصادی منظور شود.

جدول ۳-۱۲. گستره‌ی تغییرات پارامترهای مختلف فرآیند تزریق میکرومولسیون

Parameter	Type	Symbol/Abb.	Min	Max	Average	Standard deviation
Surfactant conc. (wt%)	Input	C_{APG}	0.5	2.0	1.25	0.56
Salinity (wt%)	Input	S	1	12	6.20	3.98
Co-surfactant conc. (wt%)	Input	C_{GM}	0.5	4.0	2.25	1.15
Water content (wt%)	Input	W	82	98	90.30	4.18
Interfacial tension (mN/m)	Output	IFT	0.0002	11.2530	0.58	1.97
Chemical efficiency (%)	Output	RF	5.68	41.81	11.92	5.57

۳-۲-۱-۲- مطالعه‌ی موردی ۲

فرمولاسیون دوم شامل میکرومولسیون توسعه‌داده شده در قسمت نخست این رساله بود که در این بخش، علاوه بر نقطه‌نظر فنی به صورت هم‌زمان از منظر اقتصادی نیز ملاحظه گردید. این فرآیند نیز شامل چهار متغیر ورودی بود: غلظت سورفکتانت، شوری، نسبت کمک-حلال در فاز آلی و نسبت حجمی اختلاط فازهای آبی و آلی. بازه‌ی تغییرات این فاکتورها پیش‌تر در جدول ۳-۸ ارائه شده است. همچنین پاسخ‌های این فرآیند نیز شامل قابلیت انحلال‌پذیری و قیمت مواد شیمیایی به‌کار رفته برای ساخت میکرومولسیون است. جدول ۳-۱۳ دامنه‌ی تغییرات پاسخ‌های این فرآیند را ارائه می‌نماید.

جدول ۳-۱۳. بازه‌ی تغییرات پاسخ‌های فرآیند دوم تزریق میکروامولسیون

Parameter	Symbol/Abb.	Min	Max	Average	Standard deviation
Solubilization capacity (%)	SC	2.5	12.86	6.62	2.65
Cost of chemicals (\$/bbl)	CoMP	5.55	16.50	9.86	2.64

لازم به ذکر است که پارامترهای اقتصادی جهت محاسبه‌ی پاسخ اقتصادی (دوم) هر فرآیند در

جدول ۳-۱۴ ارائه شده است.

جدول ۳-۱۴. قیمت مواد شیمیایی استفاده شده در فرمولاسیون مطالعه‌ی موردی ۱ و ۲

Chemical	Case study 1		Case study 2	
	Name	Cost	Name	Cost
Surfactant	Alkyl polyglycosides	1.6 \$/L	Tween 80	3 \$/L
Co-surfactant	Glyceryl monooleate	2.0 \$/Kg	-	-
Co-solvent	-	-	Ethanol	0.62 \$/L
Oleic phase	Palm Kernel Oil	1.2 \$/L	Biodiesel	0.94 \$/L

۳-۲-۲- روش انجام مطالعه

۳-۲-۲-۱- توسعه توابع برازش

در فرآیند اول، جهت مدل‌سازی آماری فرآیند و یافتن توابع هدف مورد نیاز جهت عملیات

بهینه‌سازی، روش‌های سطح پاسخ و شبکه‌ی عصبی مصنوعی تلفیق گردیدند. برای این منظور، یک

سری شامل ۵۰ آزمایش توسط روش D-optimal طراحی گردید. در ادامه بایستی پاسخ‌ها

(خروجی‌ها) برای هر آزمایش به دست آیند.

روش متداول برای استخراج پاسخ‌های هر آزمایش، انجام تست‌های کشش بین‌سطحی و آزمایشات تزریق به منظور اندازه‌گیری درصد ازدیاد برداشت ثالثیه نفت در آزمایشگاه و سپس محاسبات اقتصادی است. اما با توجه به زمان‌بر بودن و هزینه قابل توجه انجام ۵۰ آزمایش، از داده‌های موجود در مقالات استفاده شد. برای این هدف، مطالعه‌ی Jeirani و همکاران در سال ۲۰۱۳ مورد استفاده قرار گرفت [۱۴۸]. از آنجایی که روش استفاده شده در طرح آزمایش مطالعه مذکور، روش D-optimal نبود، در نتیجه همخوانی بین آرایش پارامترهای ورودی در هر آزمایش بین این مطالعه و مقاله مذکور وجود نداشت؛ از این رو از شبکه‌ی عصبی مصنوعی بهره گرفته شد تا ۱۶۰ آزمایش انجام شده در مقاله‌ی مذکور توسط شبکه عصبی مدل‌سازی گردند و سپس از مدل توسعه داده شده، پاسخ‌های مورد نیاز برای ۵۰ آزمایش فعلی، به صورت عددی پیش‌بینی گردد. در واقع از شبکه‌ی عصبی مصنوعی برای ساخت یک مدل جایگزین^۱ استفاده شد.

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_p - y_e}{y_e} \right| \quad (۴-۳)$$

$$SMAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_p - y_e|}{\left(\frac{|y_p| + |y_e|}{2} \right)} \quad (۵-۳)$$

$$RMSE = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_p - y_e)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۶-۳)$$

در ساختار شبکه‌ی عصبی مصنوعی از یک شبکه‌ی پس انتشار خطا با یک لایه‌ی مخفی استفاده شد. برای افزایش دقت پیش‌بینی پاسخ‌ها، ساختار شبکه از طریق بهینه‌سازی نرون‌های لایه‌ی

1- Proxy

مخفی و همچنین بهترین الگوریتم یادگیری اصلاح گردید. برای محاسبه‌ی خطای پیش‌بینی از سه پارامتر آماری MAPE، SMAPE و RMSE استفاده گردید:

که در آن، MAPE معادل درصد خطای مطلق میانگین^۱، SMAPE معادل MAPE متقارن^۲ و در نهایت RMSE معادل خطای مجددور میانگین مربعات^۳ هستند. در معادلات مذکور، y_p برابر مقدار پاسخ پیش‌بینی شده و y_e برابر مقدار واقعی پاسخ و n تعداد آزمایشات است.

با در دست داشتن پاسخ‌های ۵۰ آزمایش طراحی شده، آنها به مدل D-optimal تغذیه شدند تا مدل‌سازی آماری فرآیند صورت گیرد و از این طریق توابع هدف مورد نیاز برای عملیات بهینه‌سازی چندهدفه به دست آیند.

اما در فرآیند دوم نیازی به استفاده از مدل جایگزین نبود زیرا پاسخ اول این فرآیند یعنی پارامتر قابلیت انحلال‌پذیری از نتایج آزمایشات بخش اول رساله در دسترس بود و پاسخ دیگر یعنی هزینه ساخت میکرومولسیون بر مبنای داده‌های جدول ۳-۱۴ به دست آمد.

۳-۲-۲-۲-۳- بهینه‌سازی چندهدفه

در مرحله‌ی بعدی، از تلفیق الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات و منطق فازی بهینه‌سازی چندهدفه انجام شد. لازم به ذکر است که محدوده‌ی تغییرات فاکتورهای اول، سوم و چهارم بین سطوح ± 1 آنها در نظر گرفته شد در حالی که برای فاکتور دوم یعنی شوری، عدد ثابت $4/2$ لحاظ شد زیرا سیال پایه در عملیات میدانی معمولاً آب دریاست و مطابق اندازه‌گیری‌ها، شوری آب دریای خلیج فارس برابر این مقدار است [۱۴۴]. تعداد ۶۰ گام^۴ برای بهینه‌سازی با استفاده از الگوریتم ازدحام

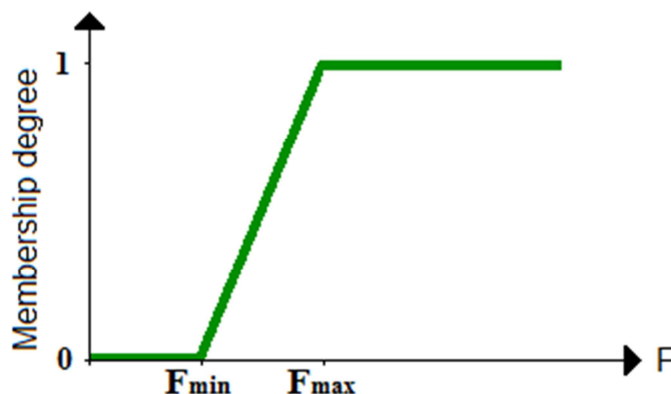
1- Mean absolute percentage error
2- Symmetric MAPE
3- Root mean square error
4- Iteration

ذرات در نظر گرفته شد. در اولین گام بهینه‌سازی، تعداد ۲۵ ذره با موقعیت تصادفی در فضا به وجود آمد. سپس بردار سرعت به هر یک از آنها اعمال گردید. در ادامه، پاسخ‌های هر یک از ذرات توسط توابع هدف محاسبه گردید.

برای یافتن بهترین موقعیت هر ذره، تابع عضویت فازی در معادله (۷-۳) تعریف شد:

$$\mu_f(F_k) = \begin{cases} 0 & F_k < F_k^{\min} \\ \frac{(F_k - F_k^{\min})}{(F_k^{\max} - F_k^{\min})} & F_k^{\min} < F_k < F_k^{\max} \\ 1 & F_k > F_k^{\max} \end{cases} \quad (7-3)$$

که در آن، $\mu_f(F_k)$ تابع عضویت فازی برای k امین پاسخ یا تابع هدف (k برابر یک برای پاسخ اول و k مساوی دو برای پاسخ دوم در هر فرآیند)، F_k مقدار k امین پاسخ، F_k^{\min} و F_k^{\max} به ترتیب مقادیر کمینه و بیشینه برای هر تابع هدف است. شکل ۵-۳ نمایانگر تصویر تابع فازی تعریف شده است. در واقع، منطق فازی کمک می‌نماید تا دو تابع عضویت به یک تابع منحصر به فرد تقلیل یابد.



شکل ۵-۳. تابع عضویت فازی استفاده شده در الگوریتم بهینه‌سازی

توابع عضویت فازی برای هر یک از پاسخ‌ها به صورت قید^۱ عملیات بهینه‌سازی ازدحام ذرات عمل می‌نمایند که هر یک به عنوان بخش فازی شده‌ای از جواب مطلوب^۲ خواهد بود. مجموعه‌ی فازی راه‌حل‌های ممکن، به صورت اشتراک^۳ این دو تابع عضویت خواهد بود. قیود مذکور برای هر ذره می‌تواند به صورت تابعی به نام زتا در معادله (۸-۳) تعریف گردد:

$$\zeta_j = \min \{ \mu_f(F_1), \mu_f(F_2) \}_j \quad (۸-۳)$$

که در آن، ζ تابع Zeta، $\mu_f(F_1)$ تابع فازی پاسخ اول و $\mu_f(F_2)$ تابع فازی پاسخ دوم فرآیند است. زیرنویس j بیانگر شماره ذره است که از ۱ تا ۲۵ در هر گام تغییر می‌نماید. بهترین راه‌حل این گام برای هر ذره که به عنوان pbest آن ذره شناخته می‌شود، گزینه‌ای است که توانسته است بالاترین مقدار تابع زتا را کسب کند:

$$(pbest)_j \equiv \max \{ \zeta_j \} \quad (۹-۳)$$

در گام بعدی، ۲۵ ذره به صورت تصادفی موقعیتیابی می‌گردند. سپس با اعمال بردار سرعت، موقعیت آنها به‌روزرسانی می‌شود و مراحل مذکور تا پایان ۶۰ گام اجرا می‌شوند. بهترین راه‌حل عملیات بهینه‌سازی (gbest) در هر گام از معادله (۱۰-۳) به دست می‌آید که در راستای حرکت به سمت گام نهایی مقدار آن به‌روزرسانی می‌شود تا الگوریتم به سوی بهترین مقادیر پاسخ‌های فرآیند حرکت نماید:

$$gbest = \max \{ (pbest)_j \} \quad (۱۰-۳)$$

-
- 1- Constrain
 - 2- Acceptability
 - 3- Interception

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- مطالعات آزمایشگاهی

۴-۱-۱- آزمایشات غربالگری

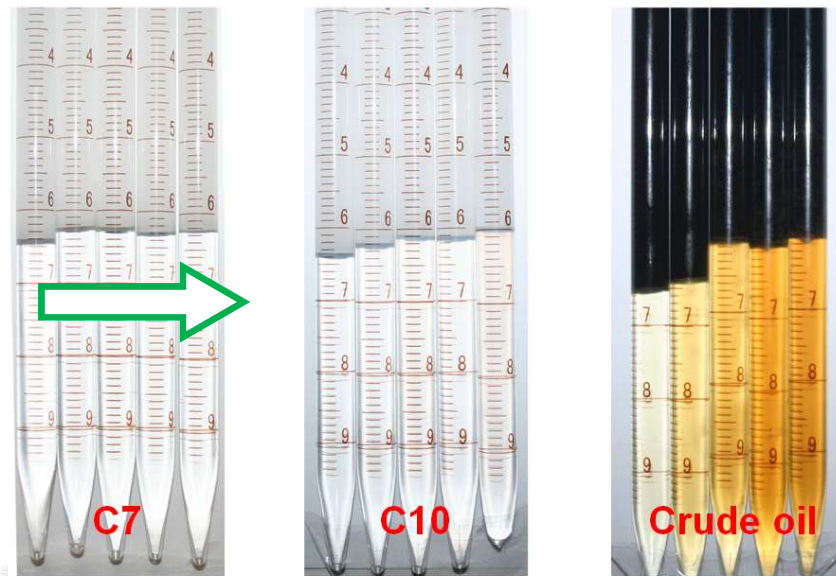
سه سری آزمایش اولیه به منظور ارزیابی بهتر فرآیند تشکیل میکروامولسیون به انجام رسید.

۴-۱-۱-۱- سری اول

در بخش نخست (جدول ۳-۶: ردیف‌های اول تا سوم) از روش هم‌زن دورانی معمولی (در دمای محیط) با سرعت ۲۰ دور در دقیقه استفاده شد. شکل ۴-۱ تاثیر تغییر فاز هیدروکربن را بر رفتار فازی سورفکتانت SDBS نشان می‌دهد. درصد شوری از سمت چپ به راست برای نمونه‌ها از صفر تا دو درصد وزنی با گام ۰/۵ درصد تغییر می‌نماید که در شکل با پیکان سبز رنگ مشخص گردیده است. در این آزمایشات میکروامولسیون نوع ۲ (آب-در-نفت) تشکیل شد زیرا رنگ آن به صورت غیرشفاف و مات^۱ است که به رنگ فاز آلی نزدیک‌تر است. طبیعی است که بیشترین حجم میکروامولسیون در آب مقطر به دست می‌آید. حضور نمک بر کارایی فرآیند تشکیل میکروامولسیون تاثیر منفی دارد زیرا می‌تواند جایگزین مایسل‌های سورفکتانت شود و حجم میکروامولسیون را تا اندازه‌ای ناپایدار سازد که اثر آن را می‌توان در کاهش حجم میکروامولسیون مشاهده نمود. با نادیده انگاشتن محلول شاهد (شوری صفر درصد)، شوری بهینه را می‌توان محلول با شوری ۰/۵ درصد در نظر گرفت. همچنین حجم

1- Opaque

میکروامولسیون به دست آمده با فاز هیدروکربنی نفت خام بیشتر از برش‌های نرمال هگزان و نرمال دکان دانست. ممکن است دلیل این پدیده در وجود ترکیبات گوناگون در نفت خام است که خواص سطحی آن را در مقایسه با برش‌های خالص هیدروکربنی بهبود می‌بخشد.

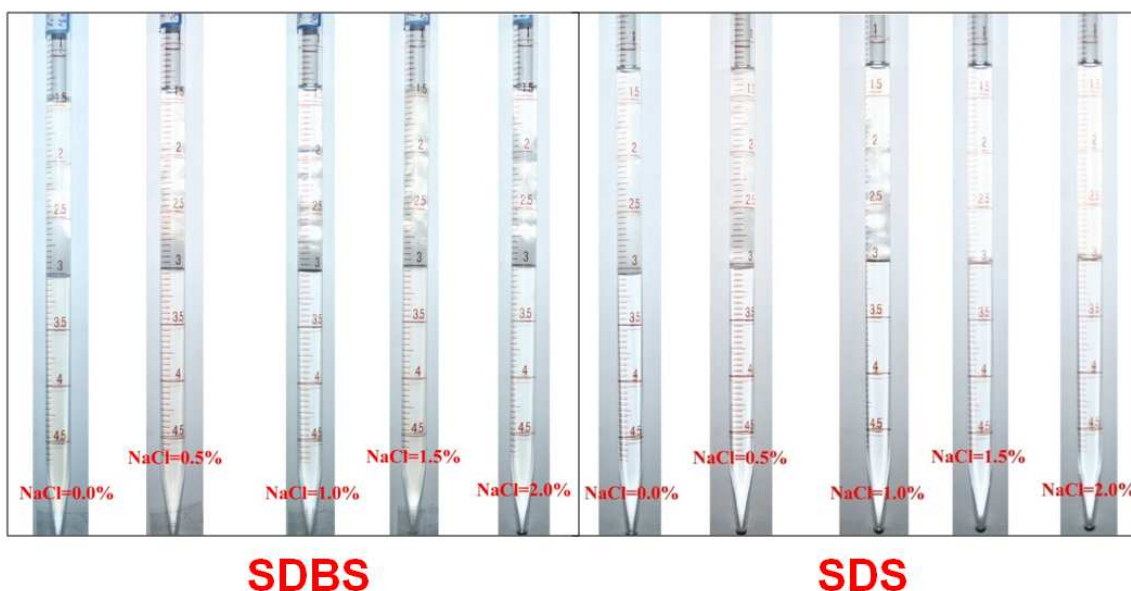


شکل ۱-۴. تاثیر تغییر فاز هیدروکربن بر رفتار فازی سورفکتانت SDBS (پیکان سبز: salinity scan)

در بخش دوم (جدول ۳-۶: ردیف‌های چهارم تا پنجم)، از روش هم‌زدن دستی برای ساخت میکروامولسیون استفاده شد. میکروامولسیون‌های تشکیل شده توسط این روش هم‌زدن از نوع ۳ (فاز مستقل) هستند که با روش قبلی متفاوت است. در نتیجه‌ی همین آزمایش ساده، می‌توان دریافت که روش هم‌زدن در تغییر عملکرد رفتار فازی سیستم ایفای نقش دارد. به همین دلیل است که در این رساله توجه ویژه‌ای به روش ساخت میکروامولسیون معطوف شد زیرا این عامل، یک فاکتور زیربنایی در دستیابی به فرمولاسیون مطلوب میکروامولسیون است.

همچنین تغییر نوع سورفکتانت می‌تواند بر نتایج آزمایشات رفتار فازی تاثیر مستقیم گذارد. همان‌گونه که در

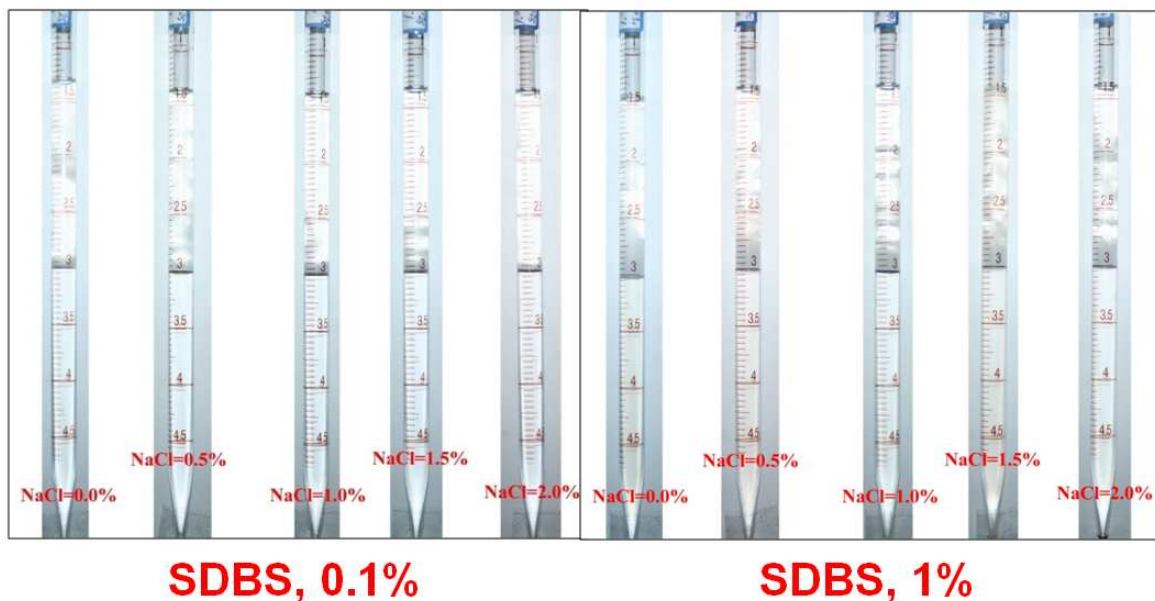
شکل ۲-۴ مشخص است حجم میکرومولسیون تشکیل شده با استفاده از سورفکتانت SDBS بیشتر از سورفکتانت SDS است. دلیل آن به ساختار سورفکتانت‌ها بر می‌گردد که وجود حلقه‌ی بنزنی در ساختار سورفکتانت SDBS می‌تواند باعث تقویت خواص سطحی این سورفکتانت در دمای بالا در مقایسه با سورفکتانت SDS گردد. با توجه به دمای آزمایش یعنی حدود ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد، حجم میکرومولسیون تشکیل شده در شوری‌های بالا مربوط به سورفکتانت SDS بسیار کم گزارش شد. به‌نظر می‌رسد که تاثیر گرادیان شوری بر کاهش عملکرد این سورفکتانت بیشتر از سورفکتانت SDBS است. در نتیجه، رفتار فازی سیستم به نوع سورفکتانت وابستگی شدیدی دارد.



شکل ۲-۴. تاثیر نوع سورفکتانت بر رفتار فازی سیستم

در نهایت در این سری، تاثیر تغییر غلظت سورفکتانت بر رفتار فازی سیستم محتوی سورفکتانت SDBS (جدول ۳-۶: ردیف‌های چهارم و ششم) بررسی گردید. با توجه به دمای آزمایش (حدود ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد)، پیش‌بینی می‌شد که در غلظت‌های پایین سورفکتانت، حجم میکرومولسیون کمتر باشد که با تصاویر شکل ۳-۴ تطابق دارد. البته در غلظت‌های پایین سورفکتانت

نیز همچنان میکروامولسیون تشکیل شده است که می‌توان آن را به خواص مطلوب سورفکتانت SDBS نسبت داد که در دمای بالا و غلظت‌های پایین نیز کارآمد بوده است. در این سری از آزمایشات نیز همچنان میکروامولسیون نوع ۳ مشاهده گردید و کاهش غلظت سورفکتانت بر نوع میکروامولسیون تشکیل شده، تاثیر شدیدی نداشت. یکی از دلایل این امر می‌تواند در حضور قابل توجه مایسل‌های سورفکتانت حتی در غلظت پایین انتخاب شده یعنی ۱۰۰۰ ppm باشد زیرا همان‌گونه که در شکل ۱-۳ مشخص گردید، غلظت بحرانی این سورفکتانت برابر ۵۰۰ ppm است که مقدار حد پایین انتخاب شده‌ی غلظت سورفکتانت در این بخش باز هم دو برابر غلظت بحرانی سورفکتانت است؛ پس طبیعی است که عملکرد سورفکتانت در این غلظت نیز مناسب باشد.



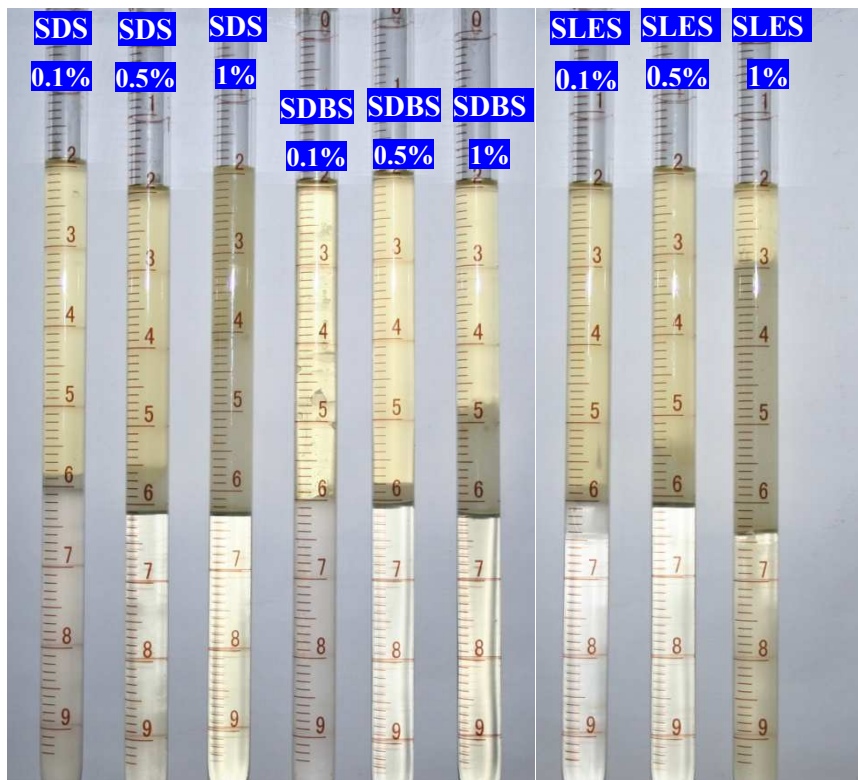
شکل ۳-۴. تاثیر تغییر غلظت سورفکتانت SDBS بر رفتار فازی سیستم

۴-۱-۱-۲- سری دوم

آزمایش‌های این سری برای آشنایی اولیه با تاثیر پارامترهای مختلف بر رفتار فازی سیستم محتوی فاز هیدروکربنی پیشنهادی این رساله یعنی گازوییل زیستی در نظر گرفته شدند. نتایج این

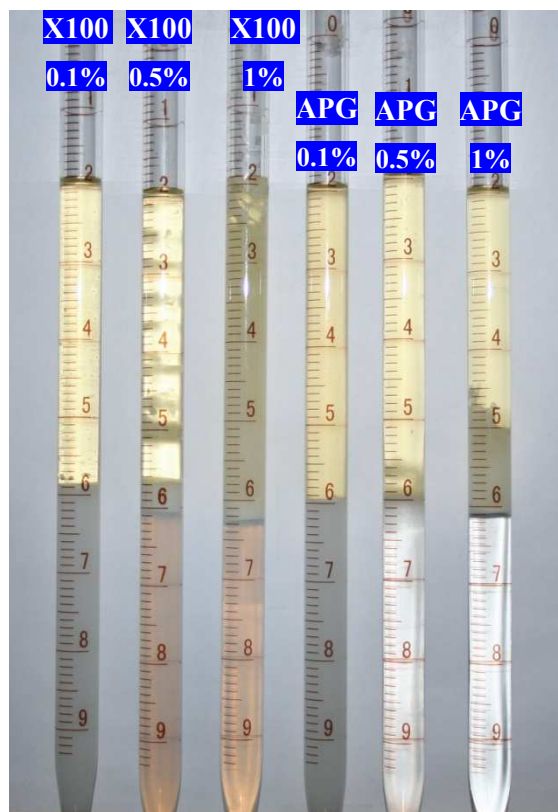
بخش می‌تواند تاثیر بسزایی در طراحی آزمایش‌های اصلی رفتار فازی برای دستیابی به ترکیب بهینه‌ی میکرومولسیون داشته باشد.

مطابق بخش اول جدول ۳-۷ مربوط به تغییر نوع سورفکتانت و غلظت آن، رفتار فازی سه سورفکتانت آنیونی SDS، SDBS، SLES و همچنین دو سورفکتانت غیریونی Triton X100 و APG در سه غلظت مختلف ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی بدون حضور کمک-سورفکتانت و نمک (شوری صفر درصد) مطالعه شد. شکل ۴-۴، سورفکتانت‌های آنیونی را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. در این تصویر مشخص است که در اثر افزایش غلظت سورفکتانت، مایسل‌ها از فاز آبی جدا و به فاز آلی وارد شدند و نوع میکرومولسیون از ۱ به ۳ و سپس از ۳ به ۲ تغییر یافته است که نشان‌دهنده نوعی دگرگونی فازی^۱ است. همچنین این رفتار برای سورفکتانت‌های غیریونی نیز مشابه است که در شکل ۴-۵ قابل رویت است.



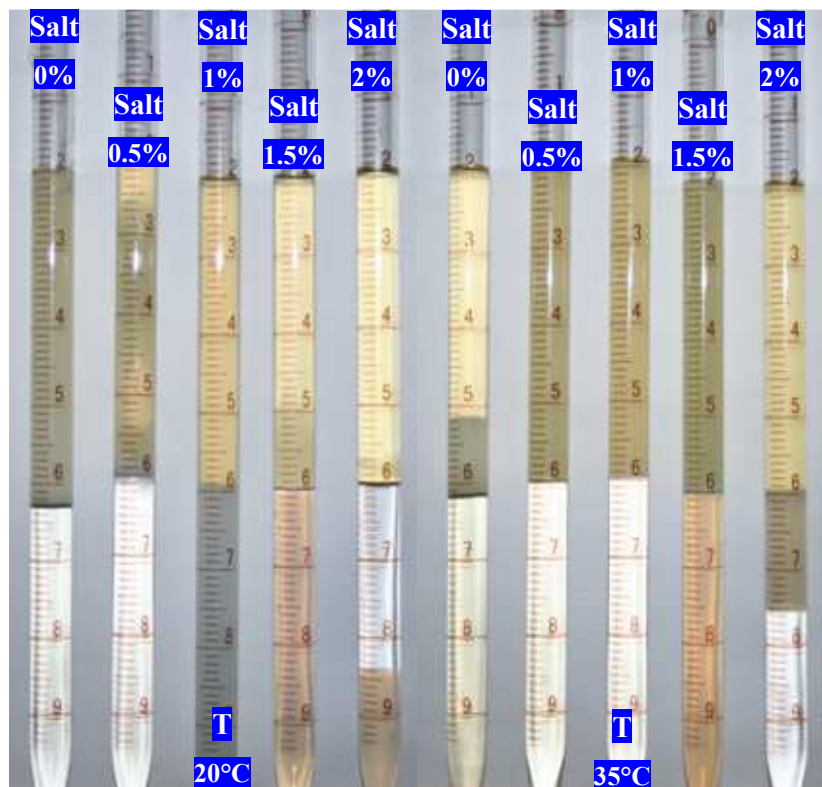
شکل ۴-۴. تاثیر تغییر غلظت سورفکتانت‌های آنیونی بر رفتار فازی سیستم آب/گازوییل زیستی/سورفکتانت

آنچه از مجموع نتایج به دست می آید، این است که بازه‌ی تغییرات ۰/۱ تا ۱ درصد وزنی سورفکتانت جهت انجام آزمایشات رفتار فازی با پنج سورفکتانت مذکور بسیار مطلوب است زیرا دگرگونی فازی در این بازه به خوبی رخ می دهد.

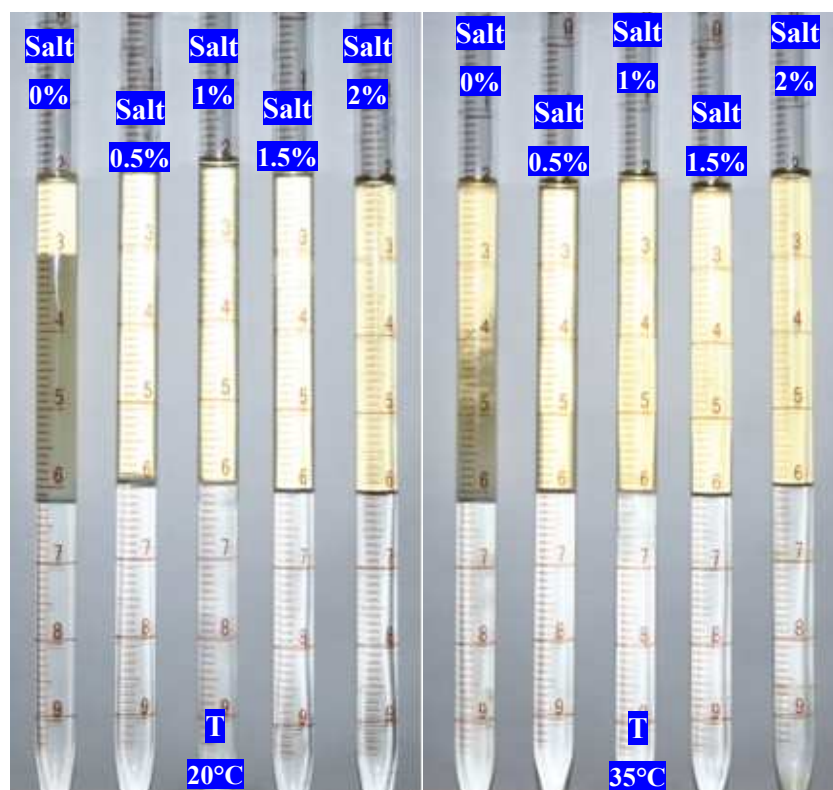


شکل ۴-۵. تاثیر تغییر غلظت سورفکتانت‌های غیریونی بر رفتار فازی سیستم آب/گازوییل زیستی/سورفکتانت

پاره‌ای از نتایج آزمایش‌های بخش دوم جدول ۳-۷ که درخصوص متغیر دما و ترکیب سورفکتانت است، در شکل ۴-۶ ارائه شده است که در آن تصاویر اسکن شوری سورفکتانت SDBS در دو دمای مختلف قابل مشاهده می شود. در ادامه، شکل ۴-۷ همین پارامتر را برای سورفکتانت APG 0814 نشان می دهد. همچنین، اسکن شوری ترکیب این دو سورفکتانت نیز در شکل ۴-۸ ارائه شده است.



شکل ۴-۶. اسکن شوری برای سورفکتانت SDBS در دو دمای ۲۰ و ۳۵ درجه‌ی سانتیگراد



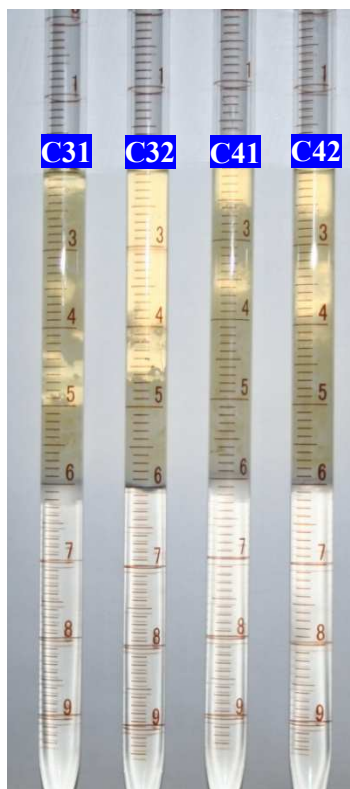
شکل ۴-۷. اسکن شوری برای سورفکتانت APG0814 در دو دمای ۲۰ و ۳۵ درجه‌ی سانتیگراد

نکته نخست شکل ۴-۶ تا شکل ۴-۸ این است که در دمای بالاتر (۳۵ درجه‌ی سانتیگراد)، حجم میکروامولسیون کمتر است. در نتیجه بایستی در دستیابی به ترکیب میکروامولسیون بهینه در دمای مخزن (در اینجا ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) به این نکته توجه داشت که دما می‌تواند تاثیر منفی بر پایداری میکروامولسیون تشکیل شده با گازوییل زیستی داشته باشد. اما آنچه بسیار قابل توجه است، این است که حجم میکروامولسیون تشکیل شده در حالتی که از ترکیب این دو سورفکتانت استفاده شود در مقایسه با تک تک سورفکتانت‌ها (به‌خصوص شوری ۰/۵ درصد) بیشتر است؛ به طوری که حجم میکروامولسیون در این شوری برای سورفکتانت APG 0814 تقریباً ناچیز بود و برای سورفکتانت SDBS نیز حدود ۰/۶ سی‌سی میکروامولسیون تولید شد. اما حجم میکروامولسیون به دست آمده از ترکیب سورفکتانت‌ها حدود ۲/۵ سی‌سی بود که میکروامولسیون آن از نوع ۳ است. در نتیجه، استفاده از دو سورفکتانت را می‌توان به عنوان یک راه‌حل مناسب در فرمولاسیون میکروامولسیون پیشنهاد داد.

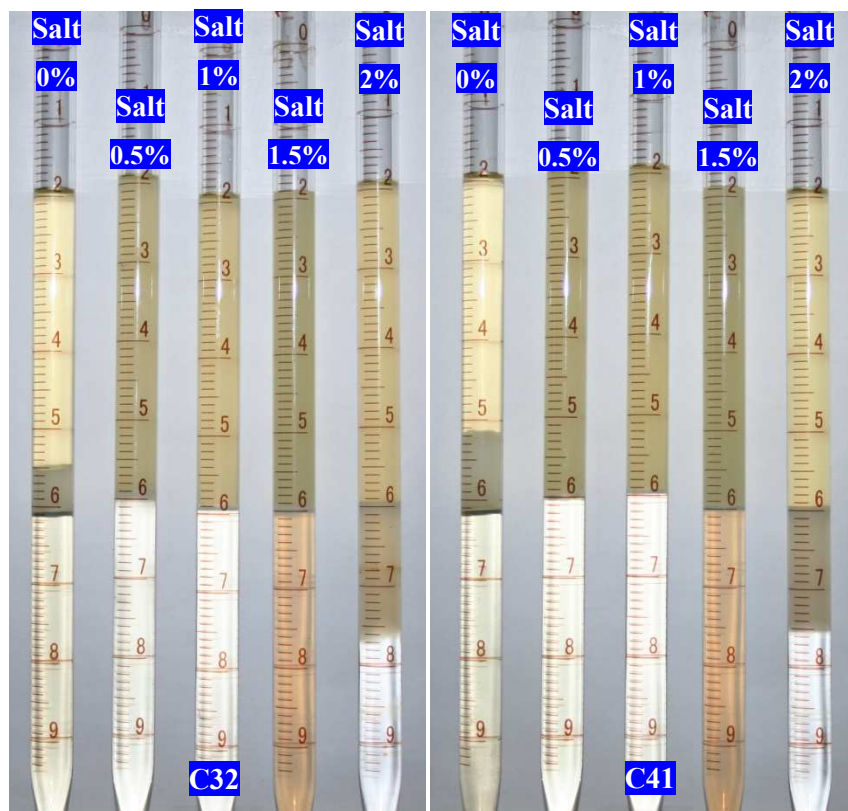


شکل ۴-۸. اسکن شوری برای ترکیب سورفکتانت‌های SDBS و APG 0814 در دمای ۲۰ درجه‌ی سانتیگراد

شکل ۴-۹ مقایسه‌ای بین تغییر کمک-سورفکتانت را در شوری ۰/۵ درصد بر تغییر حجم میکروامولسیون نشان می‌دهد که مربوط به بخش سوم جدول ۳-۷ یعنی متغیر نوع کمک-سورفکتانت است. نکته‌ی مشخص این است که الکل ایزوپروپانول و نرمال بوتانول نتایج بهتری را ارائه نموده‌اند. در این راستا، اسکن شوری دو فرمولاسیون با حضور این دو کمک-سورفکتانت در شکل ۴-۱۰ ارائه شده است. به نظر می‌رسد در شوری‌های مختلف، تفاوتی بین این دو نوع کمک-سورفکتانت وجود ندارد؛ به عبارت دیگر، در حضور نمک از تاثیر کمک-سورفکتانت کاسته می‌شود.



شکل ۴-۹. اثر کمک-سورفکتانت‌های مختلف بر رفتار فازی سیستم در دمای ۲۰ درجه



شکل ۴-۱۰. اسکن شوری برای سورفکتانت SDBS با حضور دو کمک-سورفکتانت مختلف در دمای ۳۵ درجه

در ادامه‌ی بخش سوم جدول ۳-۷ به بررسی تاثیر نسبت کمک-سورفکتانت به سورفکتانت پرداخته شد که نتایج آن در شکل ۴-۱۱ ارائه شده است. در این تصویر واضح است که حجم میکروامولسیون تشکیل شده چه در حضور فاز هیدروکربنی گازوییل زیستی و چه در حضور فاز نفت خام، با افزایش نسبت کمک-سورفکتانت به سورفکتانت بیشتر می‌گردد.

در مجموع، در خصوص نتایج آزمایش‌های سری دوم می‌توان این‌گونه جمع‌بندی نمود که سیستم رفتار فازی محتوی گازوییل زیستی تحت تاثیر شدید نوع و غلظت مواد شیمیایی و نحوه ترکیب آنها می‌باشد.

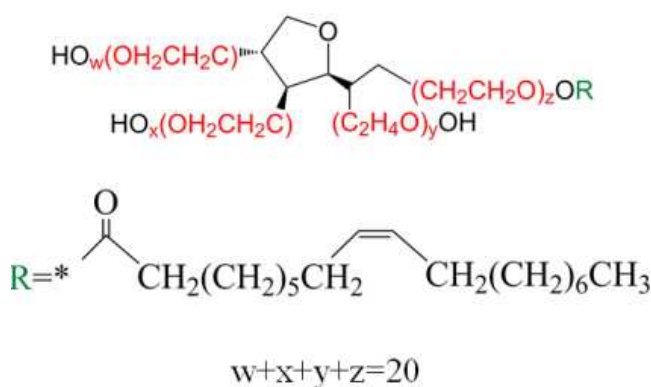


شکل ۴-۱۱. اثر نسبت کمک-سورفکتانت به سورفکتانت برای فازهای هیدروکربنی گازوییل زیستی و نفت خام بر رفتار فازی سیستم در دمای ۲۰ درجه‌ی سانتیگراد

۴-۱-۱-۳- سری سوم

یکی از مهم‌ترین نتایج سری قبل این بود که افزودن الکل به فاز آبی به عنوان کمک-سورفکتانت تاثیر شدیدی در تغییر رفتار فازی سیستم ندارد؛ اما چنانچه از الکل متانول در فاز آلی استفاده شود که به عنوان کمک-حلال شناخته می‌شود، می‌توان به ترکیب میکروامولسیون پایدار نوع ۱ (نفت-در-آب) در دمای مخزن دست یافت. در نتیجه در این سری، بهترین سورفکتانت در شرایطی انتخاب شد که فرمولاسیون میکروامولسیون از اختلاط فاز آبی محتوی آب مقطر، نمک و سورفکتانت و فاز آلی محتوی اتانول محلول در گازوییل زیستی به دست آید.

نتایج این سری نشان داد که بهترین سورفکتانت از بین ۱۴ ماده‌ی فعال سطحی جدول ۳-۱ برای تشکیل یک میکروامولسیون نوع ۱ پایدار در دمای مخزن، Tween 80 است. لازم به ذکر است که برخی از سورفکتانت‌ها مانند SDS در محلول شوراب راسب شدند که علت آن عدم تجانس‌پذیری سورفکتانت با نمک کلرید سدیم بود. از سوی دیگر، اکثر سورفکتانت‌ها میکروامولسیون اولیه را تشکیل دادند اما به مرور زمان میکروامولسیون پایداری خود را در دمای مخزن از دست داد. همچنین برخی دیگر مانند Span 80 نیز میکروامولسیون نوع ۲ (آب-در-نفت) تشکیل دادند. علت تفاوت عملکرد سورفکتانت‌های Tween 80 و Span 80 در این بود که پارامتر تعادل آب‌دوستی-آب‌گریزی^۱ یا HLB سورفکتانت اول برابر ۱۵ و سورفکتانت دوم برابر ۴/۳ است. در نتیجه، طبیعی است که در حضور سورفکتانت اول، فاز آلی در فاز آبی پراکنده شود زیرا این سورفکتانت آب‌دوست است و تمایل به حضور در فاز آبی دارد و در نتیجه میکروامولسیون تشکیل شده از نوع ۱ شود. ساختار سورفکتانت Tween 80 در شکل ۴-۱۲ قابل مشاهده است. همچنین حضور سورفکتانت دوم منجر به پراکنده شدن فاز آبی در فاز آلی می‌شود زیرا سورفکتانت به دلیل آب‌گریزی تمایل به حضور در فاز آلی داشت.



شکل ۴-۱۲. ساختار سورفکتانت Tween 80

1- Hydrophilic-lipophilic balance

به طور خلاصه، آنچه از آزمایش‌های مختلف رفتار فازی در سه سری مقدماتی موسوم به آزمایش‌های غربال‌گری و آشنایی اولیه با تاثیر متغیرها نتیجه گرفته شد، تشخیص روش مطلوب هم‌زدن فازهای آبی و آلی، تعیین بهترین سورفکتانت جهت استفاده در دمای مخزن و شناسایی مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر رفتار فازی سیستم شوراب-سورفکتانت-گازوییل زیستی بود. در مرحله‌ی بعدی، آزمایشات اصلی رفتار فازی سیستم مذکور برای دستیابی به فرمولاسیون بهینه‌ی میکرومولسیون در دمای مخزن با استفاده از روش طراحی آزمایش به انجام رسید.

۴-۱-۲- آزمایشات اصلی فرمولاسیون میکرومولسیون در دمای مخزن

آزمایشات رفتار فازی اصلی این رساله به‌صورت سیستماتیک به کمک روش طراحی آزمایش به انجام رسید تا فرمولاسیون هدف شناسایی شود. روش سطح پاسخ به عنوان یکی از کارآمدترین روش‌های طراحی آزمایشات برای مدل‌سازی آماری و سپس بهینه‌سازی فرآیند ساخت میکرومولسیون در دمای مخزن به کار گرفته شد. بر طبق روش مرکب مرکزی، ۳۰ آزمایش رفتار فازی طراحی شد و پاسخ هر آزمایش اندازه‌گیری و ثبت گردید. پس از انجام آزمایشات، نتایج به‌دست آمده به نرم‌افزار Design Expert تغذیه شد و یک معادله توان دوم مطابق معادله‌ی (۳-۱) به داده‌ها برازش گردید. اعتبار مدل مذکور توسط پارامترهای آماری کنترل‌کننده‌ی فرآیند مورد سنجش قرار گرفت.

ماتریس فاکتورها و پاسخ‌های متناظر آنها که از نتایج آزمایشات به‌دست آمد در جدول ۴-۱ قابل مشاهده است. کیفیت مدل توان دوم^۱ برازش شده بر داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از آنالیز واریانس^۲ (ANOVA) تحلیل شد.

1- Quadratic
2- Analysis of variance

جدول ۴-۱. آزمایش‌های رفتار فازی طراحی شده توسط روش مرکب مرکزی

Run #	Factors				Response
	A (wt%)	B (%)	C (v%)	D (v%)	Oil solubilization capacity
1	0.25	7.5	15	40	9.375
2	0.25	7.5	15	20	5.156
3	0.50	5.0	10	30	5.714
4	0.25	2.5	5	20	3.281
5	0.50	5.0	10	30	6.071
6	0.25	2.5	15	20	6.094
7	0.50	5.0	0	30	2.500
8	0.25	7.5	5	40	4.167
9	0.75	2.5	15	40	10.833
10	0.75	7.5	5	20	8.008
11	0.50	5.0	10	10	5.417
12	0.75	2.5	5	40	5.208
13	0.50	0.0	10	30	4.286
14	0.50	5.0	10	30	5.714
15	0.50	5.0	10	30	5.893
16	0.75	7.5	5	40	6.250
17	0.50	10.0	10	30	5.357
18	0.00	5.0	10	30	4.500
19	0.75	7.5	15	40	10.833
20	0.75	2.5	15	20	7.813
21	0.50	5.0	20	30	10.714
22	0.75	2.5	5	20	5.938
23	0.50	5.0	10	30	6.071
24	0.25	2.5	15	40	8.958
25	0.25	7.5	5	20	3.125
26	0.50	5.0	10	50	8.750
27	0.25	2.5	5	40	3.125
28	0.50	5.0	10	30	5.714
29	0.75	7.5	15	20	10.938
30	1.00	5.0	10	30	12.857

جدول ۴-۲ نتایج آنالیز واریانس تابع برازش شده را نشان می‌دهد. با دارا بودن یک مدل معتبر

می‌توان تاثیر هر فاکتور و برهم‌کنش آنها را بر ترکیب فرمولاسیون شناسایی نمود تا از این طریق به

ترکیب میکروامولسیون بهینه دست یافت.

جدول ۲-۴. آنالیز ANOVA مدل برازش شده به داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده

Statistical results	Central composite design
Model F value	46.41
Model prob>F	<0.0001
Lack of fit F value	17.54
Lack of fit prob>F	0.0026
R-squared	0.966
Adjusted R-squared	0.945
Predicted R-squared	0.877
CV%	9.54
Adequate precision	23.414

جدول ANOVA نشان می‌دهد که مدل توان دوم برازش شده بر داده‌های آزمایشگاهی با حد اطمینان ۹۹/۹ درصد معتبر است؛ زیرا مقادیر F-value و prob>F آن به ترتیب برابر ۴۶/۴۱ و ۰/۰۰۰۱ < محاسبه شدند. مقدار پارامتر عدم برازش F-test برای سنجش دقت مدل استفاده می‌شود که توسط آن خطای خالص^۱ و خطای باقیمانده^۲ مقایسه می‌گردند. مقادیر F-value و prob>F این پارامتر به ترتیب ۱۷/۵۴ و ۰/۰۰۲۶ به دست آمد که نشان می‌دهد عدم برازش غیر معتبر است. به عبارت دیگر، دقت مدل در برازش داده‌های آزمایشگاهی تایید می‌گردد.

نتایج مذکور هنگامی حاصل شد که عبارت‌های غیر ضروری (کم اهمیت) از معادله‌ی برازش حذف شدند. در نهایت معادله‌ی باقیمانده که شامل عبارت‌های تاثیر مستقل پارامترها، برهم کنش آنها و توان دوم فاکتورها بود به صورت معادله زیر قابل ارائه است:

$$S_o = 5.86 + 1.64A + 0.36B + 1.97C + 0.63D + 0.37AB - 0.47AD + 0.73CD + 0.71A^2 - 0.26B^2 + 0.19C^2 + 0.31D^2 \quad (1-4)$$

که در آن، S_o قابلیت انحلال پذیری فاز پراکنده (آلی) است. A، B، C و D پارامترهای کدگذاری شده‌ی فاکتورهای فرآیند (جدول ۳-۸) هستند.

1- Pure error
2- Residual error

در جدول ANOVA، ضریب همبستگی^۱ سهم واریانس مدل را تحت تاثیر عبارت‌های پیش‌بینی‌کننده‌ی^۲ آن تشریح می‌نماید. ضریب همبستگی مدل نهایی مقدار ۰/۹۶۶ به‌دست آمد که بسیار نزدیک به واحد می‌باشد. گرچه به‌ظاهر این پارامتر بسیار مطلوب به‌نظر می‌رسد اما به‌تنهایی اعتبار مدل برازش شده را تضمین نمی‌نماید زیرا هر چقدر که به عبارت‌های مدل اضافه گردد (چه عبارت‌های مهم و چه عبارت‌های کم‌اهمیت) به مقدار ضریب همبستگی افزوده می‌شود. برای جبران این اثر، فرم اصلاح‌شده‌ی ضریب همبستگی به نام ضریب همبستگی تعدیل شده^۳ (R_{adj}^2) در نظر گرفته می‌شود. R_{adj}^2 تنها در صورتی افزایش می‌یابد که عبارت‌های مفید به معادله‌ی برازش اضافه گردد وگرنه در اثر حضور پارامترهای غیر مهم از مقدار این پارامتر کاسته می‌شود. مقدار R_{adj}^2 ۰/۹۴۵ محاسبه شد که قدرت بالای مدل رگرسیون را نشان می‌دهد. قدرت پیش‌بینی مدل پیشنهاد شده برای تخمین‌های آینده توسط ضریب همبستگی تخمین^۴ (R_{pred}^2) ارزیابی می‌شود که برای این مدل برابر ۰/۸۷۷ به‌دست آمد که به‌طور منطقی با مقدار R_{adj}^2 تطابق دارد. این سه پارامتر، برازش مطلوب مدل توان دوم ارائه شده را تایید می‌کنند. از سوی دیگر، تفاوت اندک بین آنها نیز از مدل در مقابل پدیده‌ی بیش‌برازش^۵ جلوگیری می‌کند.

در جدول ANOVA پارامترهای دیگری نیز به چشم می‌خورد. ضریب واریانس^۶ تکرارپذیری مدل را می‌سنجد که طبق تعریف به نسبت انحراف استاندارد به میانگین داده‌ها گفته می‌شود. این پارامتر نیز از معیارهای اعتبار سنجی^۷ مدل به‌شمار می‌رود و مقادیر کمتر از ۱۰ درصد پیشنهادگر یک مدل باکیفیت هستند. برای مدل کنونی، مقدار این پارامتر ۹/۵۴ درصد گزارش شد که مورد قبول

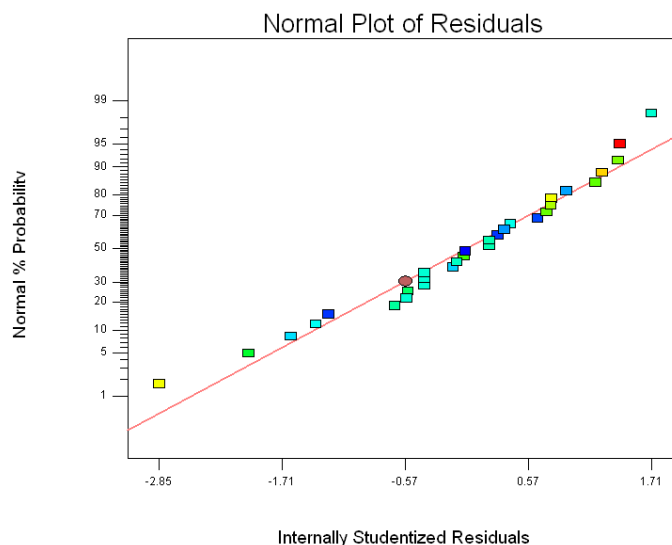
-
- 1- R-squared
 - 2- Predictor
 - 3- Adjusted R-squared
 - 4- Predicted R-squared
 - 5- Overfitting
 - 6- Coefficient of variance
 - 7- Reliability

است و نشان می‌دهد نتایج پیش‌بینی مدل تکرارپذیر خواهد بود. به‌علاوه، پارامتر دقت بسنده^۱ مغایرت^۲ پاسخ پیش‌بینی شده را نسبت به خطای وابسته^۳ ارزیابی می‌کند. هنگامی که نسبت سیگنال به اختلاط^۴ بزرگ‌تر از عدد ۴ گردد اطمینان از کافی بودن دقت مدل حاصل می‌شود که عدد به‌دست آمده یعنی ۲۳/۴۱۴ بیانگر سیگنال مناسب از مدل است. به عبارت دیگر، مدل پیشنهاد شده به خوبی قادر است فضای نمونه را ببیماید. پارامترهای آماری مختلفی در این بخش مورد استفاده قرار گرفت تا اعتبار مدل‌سازی آماری انجام شده از جنبه‌های مختلف بررسی شود. در مجموع، می‌توان گفت که مدل برازش شده به داده‌های آزمایشگاهی جهت پیش‌بینی داده‌های جدید از دقت و اعتبار بسیار بالایی برخوردار است. این نکته به‌صورت تصویری در نمودار احتمال نرمال^۵ ترسیم شده است. در شکل ۴-۱۳ یک برازش مطلوب قابل مشاهده است زیرا داده‌های آزمایشگاهی، خط راست مدل پیشنهاد شده را دنبال می‌کنند. به عبارت دیگر، این مدل قادر است قابلیت انحلال‌پذیری فاز آلی را به عنوان فاز پراکنده در میکرومولسیون نفت-در-آب به‌صورت تابعی از چهار پارامتر تاثیرگذار بر فرآیند ساخت میکرومولسیون مدل‌سازی نماید.

-
- 1- Adequate precision
 - 2- Contrast
 - 3- Associate error
 - 4- Noise
 - 5- Normal probability plot

Design-Expert® Software
Solubilization ratio

Color points by value of
Solubilization ratio:

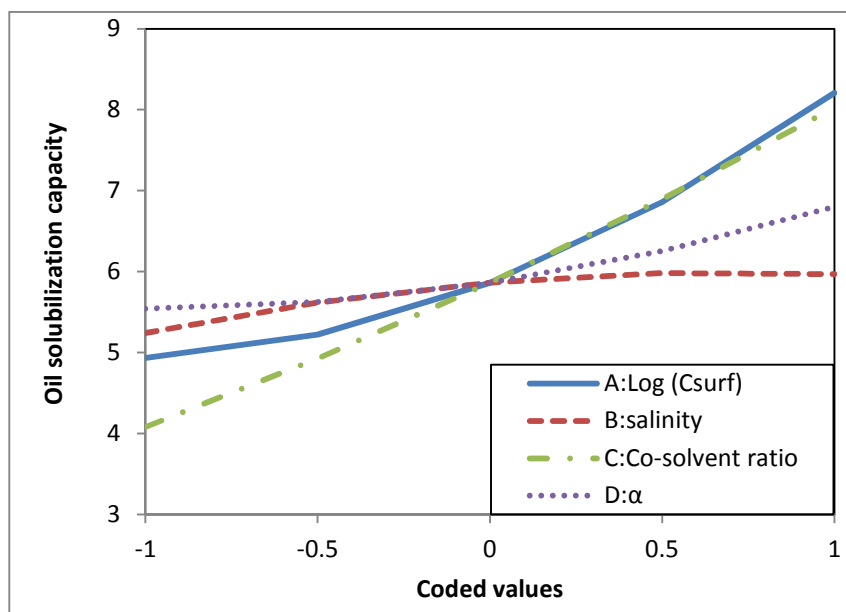


شکل ۴-۱۳. نمودار احتمال نرمال مدل برازش شده

۴-۱-۳- تاثیر پارامترهای فرآیند بر قابلیت انحلال پذیری فاز آلی

با داشتن یک مدل معتبر، امکان مطالعه‌ی تاثیر پارامترهای فرآیند بر پاسخ آن فراهم شد. برای این منظور، نمودار آشفتگی فاکتورها^۱ مطابق شکل ۴-۱۴ رسم شد که در چنین نموداری، مقادیر کد شده‌ی یک فاکتور از -۱ تا +۱ تغییر داده می‌شود؛ در حالی که بقیه‌ی فاکتورها در سطح صفر^۲ (حد وسط) خود قرار دارند. بر مبنای روند تغییرات، مهم‌ترین فاکتورهای این فرآیند را می‌توان غلظت سورفکتانت (متغیر A) و نسبت کمک-حلال در فاز آلی (متغیر C) برشمرد؛ از طرف دیگر، شوری فاز مستقل آبی (متغیر B) و کسر حجمی فاز مستقل آلی (متغیر D) کمترین تاثیرگذاری را داشتند. با مقایسه عبارت‌های مستقل در معادله (۴-۱)، به نتیجه یکسان می‌رسیم چرا که در آن، ضرایب A و C بیشترین و همچنین ضرایب B و D دارای کمترین مقادیر بودند.

1- Perturbation plot
2- Level zero



شکل ۴-۱۴. نمودار Perturbation پارامترهای فرآیند تشکیل میکرومولسیون

در ادامه به بررسی علت فیزیکی تاثیرگذاری بیشتر فاکتورهای اول و سوم پرداخته می‌شود:

۴-۱-۳-۱- غلظت سورفکتانت

یکی از تفاوت‌های مهم بین میکرومولسیون‌ها و نانومولسیون‌ها، مقدار سورفکتانت مورد نیاز برای ساخت محلول کلویدی است. به صورت متداول، جهت ساخت میکرومولسیون‌ها در مقایسه با نانومولسیون‌ها به غلظت بیشتری از سورفکتانت نیاز است. توضیح بیشتر اینکه به طور متداول میکرومولسیون‌ها به صورت خودبخودی و بدون نیاز اولیه به اعمال انرژی خارجی تشکیل می‌شوند. به همین دلیل است که در این رساله از روش هم‌زدن دورانی End-over-end برای اختلاط فازهای مستقل آبی و آلی استفاده شد و برای آن یک دستگاه ویژه طراحی و ساخته شد تا امکان اختلاط مناسب فازهای آبی و آلی بدون حضور نیروی خارجی فراهم گردد. در چنین شرایطی، انتخاب نوع و غلظت سورفکتانت از اهمیت بسزایی برخوردار است؛ زیرا غربال‌گری نوع مناسب آن باعث کاهش

شدید کشش بین سطحی می‌گردد که در این صورت می‌تواند مطابق معادله (۱-۳) با منفی ساختن انرژی آزاد گیبس باعث تشکیل خودبخودی میکرومولسیون گردد.

از سوی دیگر، غلظت کافی سورفکتانت باعث می‌شود فاز پیوسته (در اینجا فاز آبی) به عنوان یک منبع غنی^۱ از مایسل‌ها در دسترس باشد تا به محض ایجاد سطح جدید در اثر پراکندگی فاز پراکنده (فاز آلی) در فاز پیوسته (فاز آبی) در زمان عملیات هم‌زدن، بلافاصله مایسل‌ها اطراف ذرات فاز پراکنده را احاطه کنند [۱۴]. هنگامی که مقدار مناسب سورفکتانت یعنی در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل (CMC) در محلول آبی حضور داشته باشد، مایسل‌های سورفکتانت در تمام محلول از پراکندگی^۲ خوبی برخوردار می‌شوند. در این مرحله مقدماتی، مقدار انحنای تک‌لایه‌ی سورفکتانت^۳ در مقدار بهینه‌ی خود قرار ندارد. هنگامی که قطرات کوچک فاز پراکنده در عملیات هم‌زدن به فاز پیوسته عرضه می‌شوند، توسط دنباله‌ی آگریز سورفکتانت‌ها احاطه می‌گردند و درون هسته‌ی مایسل‌ها به دام می‌افتند که این پدیده باعث می‌گردد مایسل رشد نماید و متعاقب آن انحنای تک‌لایه‌ی سورفکتانت به سمت مقدار بهینه‌ی خود حرکت کند که به طور هم‌زمان منجر به کاهش کشش بین سطحی به مقدار بسیار شدید می‌گردد و میکرومولسیون را به صورت خودبخودی مطابق معادله‌ی (۱-۳) تشکیل می‌دهد و آن را به طور نامحدود پایدار می‌سازد. الحاق ذرات فاز پراکنده به درون مایسل‌ها تا جایی ادامه می‌یابد که تمامی مایسل‌های موجود در فاز آبی از ذرات فاز پراکنده اشباع گردند و پس از آن حجم باقیمانده از فاز پراکنده به صورت فاز مازاد^۴، در سیستم دست نخورده باقی می‌ماند. به این محدوده، غلظت اشباع^۵ گفته می‌شود. در نتیجه، غلظت مناسب سورفکتانت نقش حیاتی در تشکیل میکرومولسیون دارد.

-
- 1- Saturated
 - 2- Dispersion
 - 3- Surfactant mono-layer
 - 4- Excess oil
 - 5- Saturation concentration

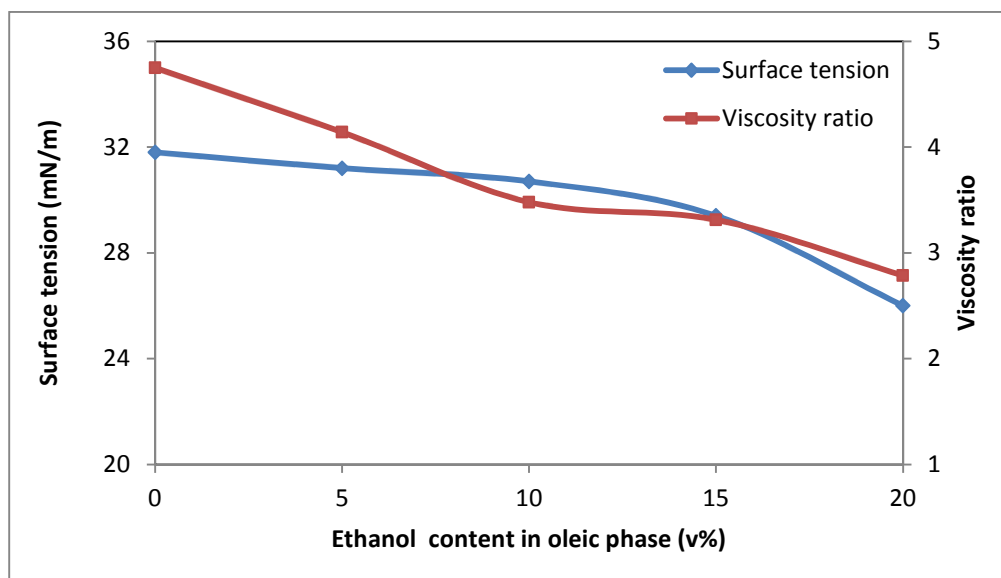
۴-۱-۳-۲- حضور کمک-حلال در فرمولاسیون میکروامولسیون

برای افزایش کارآمدی سورفکتانت‌ها، کمک-حلال به فرمولاسیون میکروامولسیون اضافه می‌گردد تا به انحلال‌پذیری بهتر فاز پراکنده در فاز پیوسته کمک نماید. نتایج مطالعات اصلی رفتار فازی نشان داد که نسبت کمک-حلال استفاده شده در فاز آلی یک فاکتور تاثیرگذار بر قابلیت انحلال‌پذیری است. به نظر می‌رسد که حضور کمک-حلال به افزایش بیشتر انحلال‌پذیری گازوییل زیستی در فاز پیوسته‌ی آبی منجر شده است. در این رابطه، آزمایشات تکمیلی به انجام رسید تا ارزیابی موشکافانه‌تری ارائه گردد. کشش سطحی و گرانروی گازوییل زیستی به عنوان تابعی از محتوای کمک-حلال فاز آلی اندازه‌گیری شدند. در این خصوص، نسبت گرانروی از رابطه زیر به دست آمد:

$$\text{viscosity ratio} = \frac{\mu_D}{\mu_C} \quad (2-4)$$

که در آن μ_D و μ_C به ترتیب گرانروی فازهای پیوسته و پراکنده هستند.

چنانچه در شکل ۴-۱۵ مشخص است، افزایش اتانول فاز آلی از صفر تا ۲۰ درصد حجمی دو مزیت بارز به دنبال داشت. نخست این که به بهبود خواص سطحی گازوییل زیستی کمک نمود؛ چرا که کشش سطحی روند کاهشی از $31/8$ به $26/0$ میلی‌نیوتن بر متر نشان داد. همچنین به عملیات اختلاط بهتر دو فاز آبی و آلی نیز کمک نمود زیرا نسبت گرانروی آنها از $4/75$ به $2/79$ تنزل یافت. این روندها در تطابق با نتایج تحقیقات قبلی بود [۱۴۹]. گرچه گرانروی فازها تاثیر چندانی بر تغییر رفتار فازی سیستم سورفکتانت ندارد، اما باعث اختلاط بهتر فازها هنگام عملیات هم‌زدن آنها می‌گردد [۸۹] زیرا هر اندازه که اختلاف گرانروی فازهای پراکنده و پیوسته کمتر باشد، عملیات عرضه‌ی فاز پراکنده (در اینجا آلی) به فاز پیوسته بهتر انجام می‌شود. اما خواص سطحی و به تبع آن رفتار فازی سیستم تحت تاثیر شدید حضور و افزایش غلظت کمک-حلال قرار دارد [۱۵۰].



شکل ۴-۱۵. آزمایشات تکمیلی جهت درک بهتر تاثیر کمک-حلال بر ساخت میکرومولسیون

همان‌گونه که در بخش‌های قبل ذکر شد، پیش از آزمایشات رفتار فازی اصلی، تعداد زیادی آزمایش غربال‌گری جهت تعیین نوع و غلظت مناسب مواد شیمیایی انجام شد. همان‌طور که نتیجه‌گیری شد در تعدادی از آنها، الکل از ترکیب میکرومولسیون حذف گردید و مشاهده شد که یا میکرومولسیون پایدار در دمای مخزن تشکیل نشد یا میکرومولسیون نوع ۲ (آب-در-نفت) تشکیل شد که مشابه نتایج تحقیقات قبلی است [۱۵۱]. این نتیجه نشان داد که حضور اتانول در سیستم مساعد تشکیل میکرومولسیون دلخواه است که در اینجا میکرومولسیون نفت-در-آب است. کمک-حلال کشش بین‌سطحی فازهای آبی و آلی را کاهش و قابلیت انحلال‌پذیری فاز پراکنده را افزایش می‌دهد. در آزمایشات رفتار فازی اصلی نیز این روند مشاهده گردید به‌طوری‌که در آزمایش‌های ۷، ۱۴ و ۲۱ به ترتیب غلظت کمک-حلال از صفر به ۱۰ و از آن به ۲۰ درصد حجمی افزایش یافت که در اثر آن، قابلیت انحلال‌پذیری از ۲/۵۰۰ به ۵/۷۱۴ و در نهایت تا ۱۰/۷۱۴ درصد افزایش یافت که معادل کاهش کشش بین‌سطحی است.

ریزساختار^۱ میکرومولسیون‌ها را می‌توان با انحنای خودبخودی فیلم سورفکتانت^۲ (H_0) توصیف کرد. در مقادیر مثبت H_0 ، انحنای فیلم سورفکتانت به صورت محدب^۳ به سمت آب درمی‌آید و در نتیجه میکرومولسیون نوع ۱ (نفت-در-آب) تشکیل می‌شود. فاز کریستالی مایع لایه‌ای^۴ یا میکرومولسیون نوع ۴ (پیوسته دوگانه^۵) هنگامی تشکیل می‌شود که H_0 نزدیک صفر باشد. برای مقادیر منفی H_0 ، فیلم سورفکتانت به سمت نفت محدب است و در نتیجه میکرومولسیون نوع ۲ (آب-در-نفت) تشکیل می‌شود. یک فرآیند محتمل برای علت تاثیرگذاری اتانول به عنوان کمک-حلال این است که اتانول باعث تنظیم شدن H_0 در فرمولاسیون میکرومولسیون می‌گردد و انحنای فیلم سورفکتانت را تحت تاثیر قرار می‌دهد؛ زیرا قطبیت فازها تحت تاثیر الکل‌های با زنجیره‌ی کوتاه قرار دارد [۱۵۳ و ۱۵۲]. بنابراین سطح میکرومولسیون و قابلیت انحلال‌پذیری نفت در اثر حضور کمک-حلال افزایش قابل توجهی می‌یابد و باعث تشکیل میکرومولسیون نفت-در-آب می‌گردد [۱۵۴ و ۱۵۵].

از سوی دیگر ریزساختار میکرومولسیون تحت تاثیر خاصیت کشسانی^۶ فیلم سورفکتانت نیز قرار دارد. این خاصیت مشخص می‌کند فیلم سورفکتانت چقدر در مقابل تغییر شکل^۷ مقاومت می‌کند. حضور کمک-حلال کاهشی قابل ملاحظه را در ماژول خمیدگی^۸ میکرومولسیون نوع ۱ (نفت-در-آب) ایجاد می‌کند [۱۵۶] که معادل افزایش انعطاف‌پذیری فیلم سورفکتانت است و ساختارهای همسان^۹ به‌جای فازهای لایه‌ای^{۱۰} ایجاد می‌کند که در این فازها مقادیر بالاتر ماژول خمیدگی مشاهده می‌شود [۱۵۷]. تشکیل میکرومولسیون و عدم تشکیل فاز لایه‌ای در مشاهدات میکروسکوپ نور پلاریزه در

-
- 1- Microstructure
 - 2- Spontaneous film curvature
 - 3- Convex
 - 4- Lamellar liquid crystalline phase
 - 5- Bicontinuous
 - 6- Elasticity
 - 7- Deformation
 - 8- Bending moduli
 - 9- Isotropic
 - 10- Lamellar

بخش‌های بعد ارائه شده است. ماژول خمیدگی می‌تواند به کشش بین‌سطحی از طریق معادله‌ی زیر مرتبط شود:

$$\sigma = \frac{2k + \bar{k}}{R_m^2} + \frac{K_B T}{4\pi R_m^2} f(\varphi) \quad (3-4)$$

که در آن، σ کشش بین‌سطحی، $2k + \bar{k}$ مجموع ماژول خمیدگی، R_m میانگین شعاع ذرات، $f(\varphi)$ آنترופی مخلوط^۱، T دمای مطلق، K_B ثابت بولتزمن^۲ است [۱۵۸]. هنگامی که کمک-حلال به ترکیب افزوده می‌شود، ماژول خمیدگی و به تبع آن کشش بین‌سطحی کم می‌شود که معادل تشکیل خودبخودی میکروامولسیون است.

۴-۱-۴- فرمولاسیون بهینه میکروامولسیون

یکی از امکانات بهره‌گیری از روش‌های طراحی آزمایش در مطالعات فرآیندها این است که آنها امکان ارائه‌ی یک رابطه‌ی هدفمند را بین متغیرها و پاسخ‌های آن فرآیند فراهم می‌آورند که از آن می‌توان برای بهینه‌سازی فرآیند نیز بهره برد. با توجه به نتایج بهینه‌سازی، جدول ۳-۴ فرمولاسیون بهینه را معرفی می‌نماید. در این خصوص، چنانچه ۵/۶۲ درصد وزنی سورفکتانت و ۴/۲ درصد وزنی نمک کلرید سدیم را در فاز آبی با سیال پایه‌ی آب مقطر حل نموده و به نسبت حجمی ۶۰ به ۴۰ با فاز آلی محتوی ۸۵ درصد حجمی گازوییل زیستی و ۱۵ درصد حجمی کمک-حلال اتانول در دمای مخزن مخلوط شود، بیشینه‌ی قابلیت انحلال‌پذیری برابر ۱۱/۲۹۶ درصد تخمین زده می‌شود. برای تایید این ترکیب، فرمولاسیون مذکور در یک آزمایش رفتار فازی جدید استفاده شد و قابلیت انحلال‌پذیری برابر ۱۰/۶۲۵ درصد به‌دست آمد که نشان می‌دهد مقدار تخمین زده شده بسیار قابل قبول است.

1- Entropy of mixing term

2- Boltzmann

جدول ۳-۴. ترکیب شیمیایی فرمولاسیون بهینه

Aqueous phase (60%)		Oleic phase (40%)		Response	
Tween 80 (wt%)	NaCl (wt%)	Ethanol (v%)	Biodiesel (v%)	S_o^{pred}	S_o^{conf}
5.62	4.2	15	85	11.296	10.625

ممکن است به نظر برسد غلظت‌های استفاده شده برای سورفکتانت و کمک-حلال در این فرمولاسیون بیش‌تر از غلظت‌های متداول است که ممکن است تولید این ماده در مقیاس صنعتی را با مشکل توجیه اقتصادی مواجه سازد. اما باید توجه داشت که تولید نفت از مخازن غیر متداول نیز مستلزم صرف هزینه‌های بیشتر است.

خواص فرمولاسیون بهینه در بخش بعدی مشخصه‌سازی گردید و سپس، آزمایشات ازدیاد برداشت نفت با استفاده از ترکیب بهینه‌ی میکرومولسیون به انجام رسید تا کارآمدی آن در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت بررسی گردد. جهت انجام آزمایشات مشخصه‌سازی و ازدیاد برداشت نفت، ترکیب میکرومولسیون ارائه شده در جدول ۳-۴ به نسبت ۱:۱ در حجم بالا ارتقای مقیاس یافت و تولید شد.

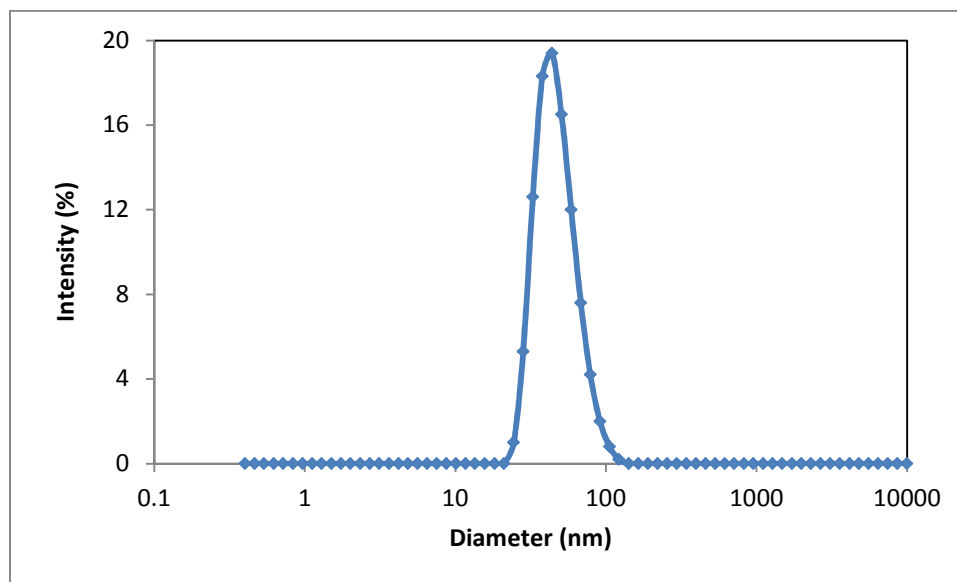
۴-۱-۵- مشخصات میکرومولسیون بهینه

۴-۱-۶- اثبات تولید میکرومولسیون

یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های محلول‌های کلوئیدی، میانگین اندازه ذرات فاز پراکنده است. گرچه خواص شیمی-فیزیکی یا ترمودینامیکی امولسیون‌ها، به طور گسترده تحت تاثیر کاهش قطر قرار نمی‌گیرد اما برخی تغییرات را در خواص نوری^۱ و پایداری در برابر نیروهای گرانشی^۲ پدید می‌آورد.

1- Optical properties
2- Gravitational forces

در یک میکرومولسیون، شعاع میانگین ذرات فاز پراکنده باید کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. اما این تعریف تنها به میکرومولسیون‌ها منحصر نیست و می‌تواند برای نانومولسیون‌ها هم در نظر گرفته شود. عجیب‌تر این‌که، استفاده از روش‌های هم‌زدن با انرژی پایین مانند End-over-end (هم‌زدن با استفاده از دستگاه شکل ۳-۲) نیز تضمین‌کننده تولید میکرومولسیون‌ها نیست زیرا گرچه نانومولسیون‌ها برای تشکیل غالباً به اعمال نیروی خارجی شدید جهت هم‌زدن نیاز دارند اما از روش‌های انرژی پایین نیز ممکن است برای ساخت نانومولسیون‌ها استفاده شود [۱۵۹]. یک روش قابل اعتماد برای شناسایی میکرومولسیون‌ها از نانومولسیون‌ها، منحنی توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده است. همان‌گونه که در شکل ۴-۱۶ مشخص است، برای فاز بهینه‌ی میکرومولسیون منحنی به شکل باریک با یک تک‌قله^۱ دیده می‌شود؛ درحالی‌که نانومولسیون‌ها ممکن است اغلب یک یا چند قله را در منحنی خود داشته باشند که آن منحنی هم می‌تواند باریک یا گسترده باشد [۱۴].



شکل ۴-۱۶. نمودار توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده

1- Peak

مشاهده‌ی بصری میکروامولسیون تولید شده در دمای آزمایش در شکل ۴-۱۷ نشان داد که ظاهر آن به نسبت شفاف^۱ است. در این شکل مشخص است که با خارج نمودن نمونه از آون، میکروامولسیون از بالا و پایین در حال کدر شدن است اما همچنان در مرکز رنگ نیمه شفاف دارد که این امر حاکی از ناپایدار شدن ترکیب پس از به هم خوردن شرایط ترمودینامیکی تشکیل میکروامولسیون (کاهش دما از دمای مخزن به دمای محیط) است.



شکل ۴-۱۷. میکروامولسیون خارج شده از دمای مخزن

این مشاهده به صورت کمی با اندازه گیری قطر میانگین ذرات فاز پراکنده به اثبات رسید. توضیح بیشتر این که هنگامی یک محلول کلوییدی به ظاهر به نسبت شفاف درمی آید که قطر ذرات فاز پراکنده آن به کمتر از ۶۰ تا ۷۰ نانومتر کاهش یابد. قطر میانگین ذرات فاز پراکنده میکروامولسیون بهینه سازی شده برابر ۵۶/۴۷ نانومتر از طریق روش میانگین گیری Z-average به دست آمد که به صورت کمی تاییدکننده ظاهر به نسبت شفاف میکروامولسیون در مشاهدات بصری است. یکی از نگرانی هایی که ممکن است در تزریق میکروامولسیون ها به مخازن به خصوص انواع کربناته به وجود آید این است که چگونه این محلول های کلوییدی باعث ایجاد خسارت به سازند نمی شوند؟ دلیل ایجاد شبهه مذکور این است که طبق تعریف، میکروامولسیون ها محتوی یک فاز مایع پراکنده شده در فاز مایع دیگر هستند و سوال اینجا است که میانگین قطر ذرات این فاز پراکنده در مقایسه با قطر گلوگاه های محیط متخلخل مخازن چگونه است؟ برای پاسخ، توجه به مقادیر جدول ۴-۴ راهگشاست.

جدول ۴-۴. مقایسه ی قطر متوسط ذرات میکروامولسیون ها و گلوگاه های مخازن مختلف

Sample	Porosity (%)	Average particle/throat diameter (nm)	Reference
Microemulsion	-	56	[160]
Asmari carbonates, Iran	2-14	$1 \times 10^3 - 30 \times 10^3$	[161]
Tight carbonate, Sichuan Basin, China (Type I)	1.3	126-320	[162]
Tight carbonate, Sichuan Basin, China (Type II)	0.8-1.7	20-126	[162]
Tight carbonate, Sichuan Basin, China (Type III)	< 0.8	< 20	[162]
Middle Eastern carbonate	47.0	> 253	[163]
Tight sandstone, Ordos Basin, China	7.0-13.1	> 200	[164]
Berea sandstone	23.0	28×10^3	[165]
Middle Eastern limestone	16.0-23.6	$26 \times 10^3 - 44 \times 10^3$	[166]
Vuggy carbonate, Bohai Basin, China	6.9	20×10^3	[167]

قطر میانگین ذرات میکرومولسیون بهینه حدود ۵۶ نانومتر به دست آمد. قطر متوسط گلوگاه‌های مخازن مختلف از ماسه‌سنگی تا کربناته به‌خصوص سازند آسماری (ردیف دوم جدول) که مغزه C2 مورد استفاده در این رساله نیز از آن تهیه شده است، نشان می‌دهد که ذرات فاز پراکنده هیچ محدودیتی برای عبور از خلل و فرج انواع سنگ‌ها ندارند؛ حتی در خصوص برخی دسته‌سنگ‌ها^۱ در مخازن با تراوایی بسیار پایین^۲ (مانند ردیف سوم و چهارم جدول). در نتیجه می‌توان با اطمینان بالا گفت که تزریق میکرومولسیون مشکلی بابت خسارت به سازند در مخازن کربناته به‌وجود نمی‌آورد که به طور عموم از تراوایی پایین‌تری نسبت به مخازن ماسه‌سنگی برخوردارند.

۴-۱-۶-۱- تایید کمی پایداری میکرومولسیون و تعیین نوع آن

فرمولاسیون بهینه‌ی میکرومولسیون تا مدت‌های طولانی در آون در دمای مخزن نگه‌داری شد و در تمام مدت پایدار بود. طبق تعریف خودبخودی تشکیل میکرومولسیون چنان‌چه میکرومولسیون در شرایط ترمودینامیکی مشخصی تولید شود، تا زمانی که آن شرایط برقرار باشد به پایداری خود ادامه می‌دهد. گرچه با استفاده از این تعریف می‌توان پایداری دائمی میکرومولسیون در دمای مخزن را پذیرفت اما پایداری آن به صورت کمی نیز از طریق اندازه‌گیری پتانسیل زتا اثبات شد. این پارامتر برای ترکیب بهینه در دماهای ۷۵ و ۲۵ درجه سانتیگراد به ترتیب ۱۲/۱۰- و ۲/۲۲- میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. مقایسه این مقادیر نشان می‌دهد که میکرومولسیون در برابر توده‌ای شدن^۳ ذرات فاز پراکنده و یا جدایش فازی^۴ پایدار است زیرا در چنین شرایطی دافعه‌ی دولایه‌ای^۵ بین ذرات ایجاد می‌شود [۱۶۸] که این دافعه جلوگیری کننده از ناپایداری محلول کلوییدی است. هنگامی که دافعه‌ی

1- Rock type
2- Tight reservoirs
3- Flocculation
4- Phase segregation
5- Double layer

بین ذرات زیاد باشد پتانسیل زتا به صورت قابل توجه از صفر فاصله می‌گیرد. در نتیجه، عدد منفی و پایین‌تر پتانسیل زتا در دمای مخزن نسبت به دمای محیط این مفهوم را به اثبات می‌رساند.

قابلیت هدایت میکرومولسیون به مقدار $7/5 \text{ S/m}$ اندازه‌گیری شد. در فاز آبی و بدون در نظر گرفتن سورفکتانت غیر یونی استفاده شده، قابلیت هدایت شوراب محتوی $4/2$ درصد وزنی نمک کلرید سدیم مقدار $14/2 \text{ S/m}$ است درحالی‌که گازوییل زیستی از نظر الکتریکی، رسانا نیست (در مرتبه‌ی nS/m). پس مقدار به‌دست آمده برای هدایت الکتریکی میکرومولسیون تایید می‌کند که میکرومولسیون تشکیل شده از نوع ۱ یعنی نفت-در-آب است که هدایت آن با هدایت شوراب هم‌مرتبه است. اگر هدایت الکتریکی میکرومولسیون ضعیف اندازه‌گیری می‌شد، تایید تشکیل میکرومولسیون نوع ۲ (آب-در-نفت) بود.

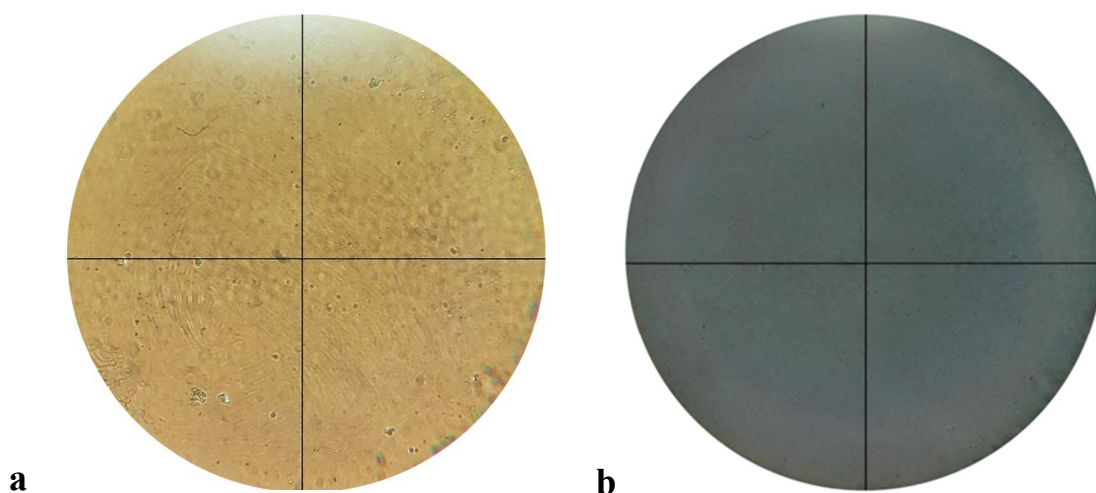
تعیین نوع میکرومولسیون و اثبات آن، علاوه بر جنبه‌های فنی فرآیند از جنبه‌ی اقتصادی نیز حائز اهمیت است. روش تزریق میکرومولسیون در ابعاد میدانی نیاز به حجم زیادی از سیال دارد. در این صورت، میکرومولسیون نفت-در-آب بسیار مقرون به صرفه‌تر است زیرا سیال پایه‌ی آن آب است که در هر صورت از هر نوع میکرومولسیون آب-در-نفت که سیال پایه‌ی آن یک برش هیدروکربنی است، ارزان‌تر و در دسترس‌تر می‌باشد.

۴-۱-۶-۲- تشخیص میزان همسانی ترکیب شیمیایی ایجاد شده

مشاهده‌ی میکروسکوپی یک نمونه زیر نور پلاریزه، یک روش مناسب برای تعیین همسانی^۱ و همگنی^۲ مواد است. چنانچه ماده‌ی مورد نظر همسان باشد تصویر آن زیر میکروسکوپ پلاریزه به‌صورت تاریک^۳ خواهد بود زیرا چنین موادی دارای یک شاخص انکساری^۴ هستند. از طرف دیگر،

1- Isotropy
2- Homogeneity
3- Dark
4- Refractive index

مواد غیر همسان^۱ مانند فاز کریستالی مایع یک طیف شکست نور^۲ از خود نشان می‌دهند، پس دارای یک طیف انکساری هستند. در نتیجه چنین موادی زیر میکروسکوپ نور پلاریزه به رنگ‌های گوناگون (و نه تاریک) دیده می‌شوند [۱۶۹]. شکل ۴-۱۸ تصویر میکرومولسیون را زیر میکروسکوپ با بزرگنمایی ۲۴۰ برابر هنگام عبور نورهای پلاریزه و غیر پلاریزه نشان می‌دهد. در این تصویر مشخص است هنگامی که نور پلاریزه از میکرومولسیون به عنوان یک ماده همسان عبور می‌نماید، این نور دچار هیچ اختلالی یا طیف انکساری نمی‌شود و هنگامی که بدون تغییر به سطح آنالیزور (پلاریزور چشمی دستگاه) برخورد می‌نماید تصویر تیره را ارائه می‌نماید. شکل ۴-۱۸ تایید می‌نماید که فاز بهینه‌ی تشکیل شده دارای ریزساختار کروی یعنی میکرومولسیون (ذرات پراکنده‌ی کروی گازوییل زیستی احاطه شده توسط مایسل‌های موجود در فاز پیوسته‌ی آب) و نه از نوع ساختارهای لایه‌ای^۳ است.



شکل ۴-۱۸. تصویر میکرومولسیون بهینه زیر: (a) نور غیر پلاریزه، (b) نور پلاریزه در بزرگنمایی ۲۴۰ برابر

-
- 1- Anisotropic
 - 2- Birefringence
 - 3- Lamellar

۴-۱-۶-۳- تعیین خواص سطحی میکروامولسیون

کشش سطحی فاز میکروامولسیون در دمای ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد برابر $24/2$ میلی‌نیوتن بر متر اندازه‌گیری شد درحالی‌که این مقدار برای فاز آبی تشکیل دهنده‌ی میکروامولسیون برابر $30/1$ میلی‌نیوتن بر متر به‌دست آمد. همچنین پیش‌بینی کشش بین‌سطحی میکروامولسیون و نفت خام با استفاده از رابطه Huh یعنی معادلات (۸-۱) و (۱۰-۱) برابر 2×10^{-3} میلی‌نیوتن بر متر تخمین زده شد درحالی‌که این مقدار برای محلول آبی و نفت خام برابر 6×10^{-1} میلی‌نیوتن بر متر به‌دست آمد. مقایسه‌ی این دو پارامتر سطحی نشان داد که فاز بهینه‌ی میکروامولسیون از توانمندی خوبی برای استفاده در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت برخوردار است که کاربرد آن در آزمایشات نفت مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

۴-۱-۶-۴- تعیین خواص رئولوژیکی میکروامولسیون

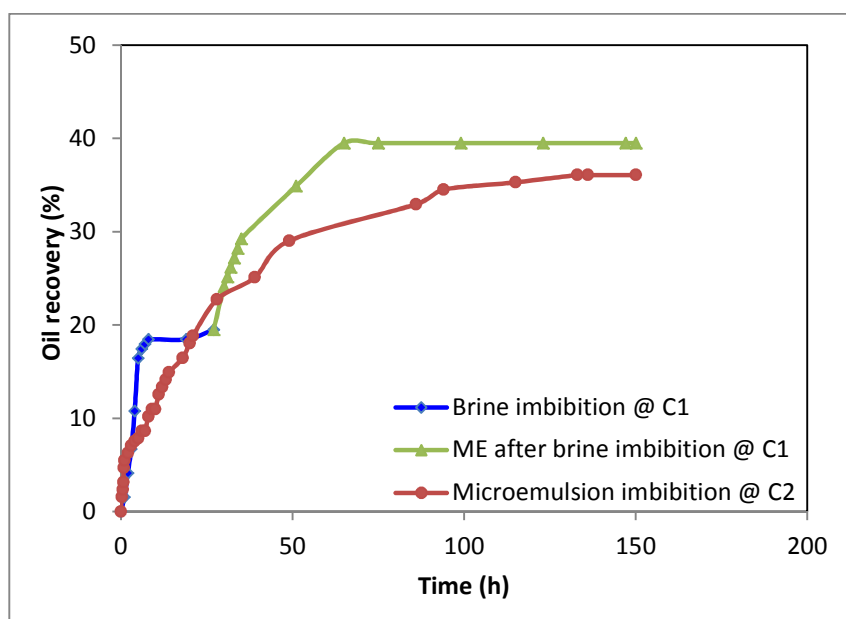
گرانروی فاز میکروامولسیون برابر $0/865$ سانتی‌پویز در دمای ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد اندازه‌گیری شد؛ درحالی‌که گرانروی فازهای آبی و آلی تشکیل‌دهنده‌ی آن به‌ترتیب $0/5$ و $2/41$ سانتی‌پویز به‌دست آمدند. از آنجایی که میکروامولسیون تشکیل شده از نوع ۱ (نفت-در-آب) است، در نتیجه طبیعی است که گرانروی آن به فاز آبی نزدیک‌تر باشد.

۴-۱-۷- کاربرد ترکیب بهینه‌ی میکروامولسیون در ازدیاد برداشت نفت

۴-۱-۷-۱- آشام خودبخودی

بسیاری از مخازن کربناته از نوع شکافدار هستند که در آنها سازوکار تولید، آشام خودبخودی سیال درون شبکه‌ی شکاف به ماتریس سنگ است. از آنجایی که مخازن کربناته اغلب آب‌دوست نیستند [۱۷۰]، کارآیی این سازوکار برای تولید نفت در این‌گونه از مخازن بسیار پایین است (کمتر از ۲۰ درصد) زیرا فشار اولیه‌ی موینگی سطح ماتریس منفی است و کشش بین‌سطحی آب و نفت خام

به اندازه‌ای نیست که بتواند به‌طور کلی بر این فشار غلبه نماید و وارد ماتریس شود. بنابراین مقدار قابل توجهی از نفت در جای ماتریس در آن باقی می‌ماند [۳۳]. در این بخش، آزمایش‌های آشام در دمای مخزن انجام شدند که در آنها آشام آب دریا با ترکیب میکروامولسیون بهینه مقایسه گردید که در شکل ۴-۱۹ قابل مشاهده است.



شکل ۴-۱۹. نمودار تولید تجمعی نفت در اثر آشام خودبخودی سیالات مختلف به درون مغزه‌های کربناته

تولید نفت از مغزه C1 که از ابتدا در آب دریا قرار داشت در نهایت پس از گذشت یک ماه حداکثر به ۱۹/۵ درصد نفت در جای مغزه رسید. بعد از سپری شدن این زمان دیگر هیچ گونه نفتی از مغزه تولید نشد. سپس، همین مغزه به داخل سلول شیشه‌ای دیگری محتوی محلول میکروامولسیون منتقل و مشاهده گردید که تولید نفت که مدت‌ها بود در سلول قبلی محتوی آب دریا متوقف شده بود، به‌صورت مجدد آغاز گشت و تولید نهایی را به ۳۹/۵ درصد نفت در جای مغزه رساند (معادل ۲۰ درصد ازدیاد برداشت نفت). مغزه‌ی C2 از ابتدا در محلول میکروامولسیون قرار گرفت که تولید نهایی آن به ۳۶/۱ درصد نفت در جای مغزه رسید که در مقایسه با آشام آب دریا مقدار ۱۶ درصد بیشتر

است. عملکرد آشام آب دریا و میکرومولسیون را می‌توان از طریق بررسی تعادل بین نیروهای گرانشی و مویینگی کنترل‌کننده‌ی سازوکار آشام تفسیر نمود به‌طوری‌که اهمیت نسبی این نیروها توسط عدد باند معکوس^۱ مشخص می‌شود:

$$N_b^{-1} = C \frac{\sigma \sqrt{\frac{\Phi}{K}}}{\Delta \rho g h} \quad (4-4)$$

که در آن C عدد ثابت (برابر ۰/۴ برای مدل لوله‌های مویینه)، σ و $\Delta \rho$ به ترتیب کشش بین‌سطحی و اختلاف دانسیته بین سیالات آشام موجود در شکاف (آب یا میکرومولسیون) و درجای ماتریس (نفت)، Φ تخلخل، K نفوذپذیری، g شتاب گرانشی و h ارتفاع مغزه است [۱۷۱].

Schechter و همکاران [۱۷۲] دریافتند که نیروهای مویینگی هنگامی غالب هستند و آشام نوع Counter-current رخ می‌دهد که $N_b^{-1} > 5$ باشد. پدیده آشام توسط نیروهای عمودی حاصل نیروهای گرانشی کنترل می‌شود و آشام Co-current عمودی پدید می‌آید چنانچه $N_b^{-1} < 0.1$ باشد و در بین این دو بازه ترکیبی از جدایش گرانشی^۲ و نیروهای مویینگی، کنترل‌کننده‌ی سازوکار هستند. مطابق معادله (۴-۴)، آشام آب دریا در محدوده‌ی غالب نیروهای مویینگی قرار داشت ($N_b^{-1} \gg 5$) و به دلیل نفوذپذیری پایین مغزه‌ی کربتانه که تحت فرآیند پیرشدگی هم قرار گرفته بود نیروی مویینگی بالای جداره‌ی آن باعث شد که نفت کمی از آن تولید شود (۱۹/۵ درصد). در آشام میکرومولسیون، نیروهای گرانشی بر نیروهای مویینگی چیرگی یافتند زیرا مقدار عدد باند معکوس کمتر از ۰/۱ محاسبه شد و بنابراین مقدار سیال بیشتری توانست به درون ماتریس مکیده^۳ شود و به تناوب آن نفت بیشتری تولید گردد. علاوه بر مقادیر نهایی تولید نفت، روند منحنی تولید نفت در گذر زمان نیز با نتایج پژوهش‌های گذشته هم‌خوانی داشت. مقادیر بالای N_b^{-1} در ابتدا نفت بیشتری تولید

1- Inverse bond number

2- Gravity segregation

3- Suck

می‌کنند ولی در ادامه، روند تولید N_b^{-1} پایین، سرعت رشد بیشتری پیدا می‌کند به طوری که تولید نهایی آن بالاتر می‌گردد [۱۷۳ و ۱۷۴].

برای مقایسه‌ی بهتر روندها و تعمیم نتایج آشام، یک تابع انتقال^۱ به توابع تولید نفت در اثر آشام میکرومولسیون در دو مغزه‌ی آزمایش شده اعمال شد که به توسعه‌ی یک نمودار واحد جهت تخمین کارآمدی در مقیاس‌های بزرگ‌تر در مطالعات شبیه‌سازی کمک می‌نماید [۱۷۵].

برای این منظور، گروه بزرگ‌نمایی^۲ استفاده شده توسط Ma و همکاران [۱۷۶] به کار گرفته شد تا تاثیر پارامترهای سنگ و سیال بر آشام خودبخودی بررسی شود.

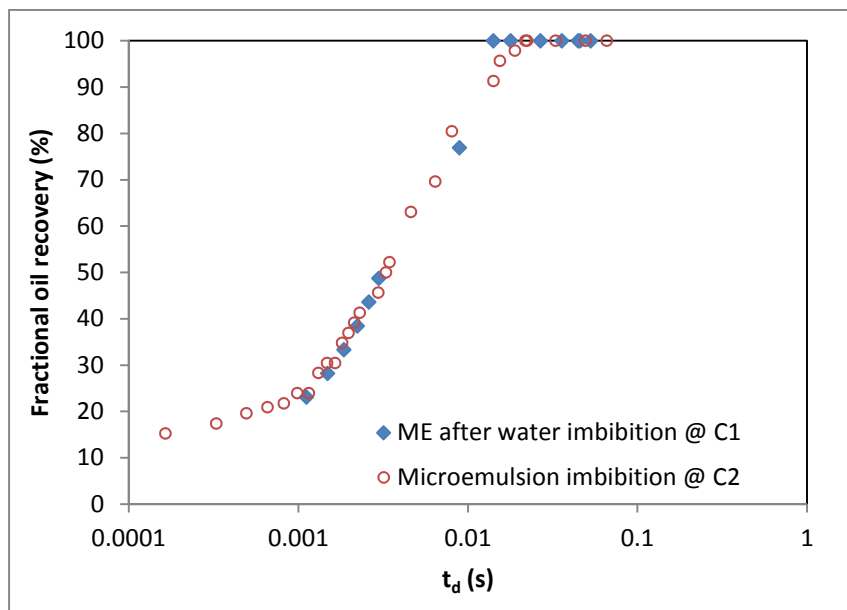
$$t_d = \frac{1}{L_c^2} \sqrt{\frac{K}{\Phi}} \frac{\sigma}{\sqrt{\mu_w \mu_{nw}}} t \quad (5-4)$$

که در آن t_d زمان بی بعد، K نفوذپذیری، Φ تخلخل، σ کشش بین‌سطحی، μ_w و μ_{nw} گرانیوی پویای فازهای تر و غیر تر، t زمان و L_c طول مشخصه است:

$$L_c^2 = \frac{V_b}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{l_i}} \quad (6-4)$$

که در آن V_b حجم توده‌ی مغزه، A_i سطح و l_i فاصله از سطح ام تا مرز بدون جریان^۳ هستند. روندهای تولید نفت نسبت به زمان بدون بعد برای آشام خودبخودی میکرومولسیون به درون مغزه‌های C1 و C2 در شکل ۴-۲۰ رسم شد که روند تغییرات منحنی‌ها دارای تطابق کامل با یکدیگر است؛ به عبارت دیگر استفاده از این گروه بزرگ‌نمایی توانسته است تاثیر پارامترهای سنگ و سیال را به خوبی در نظر بگیرد و برازش منحنی را بسیار به یکدیگر نزدیک سازد [۱۷۷].

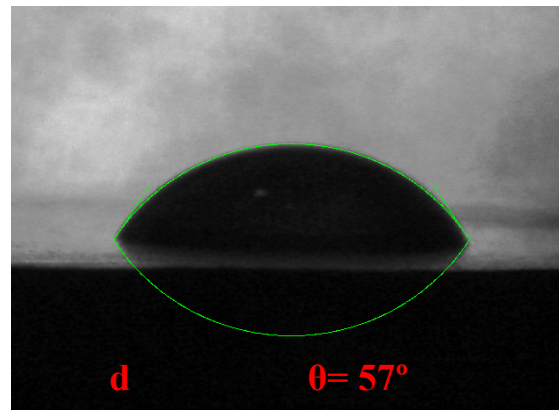
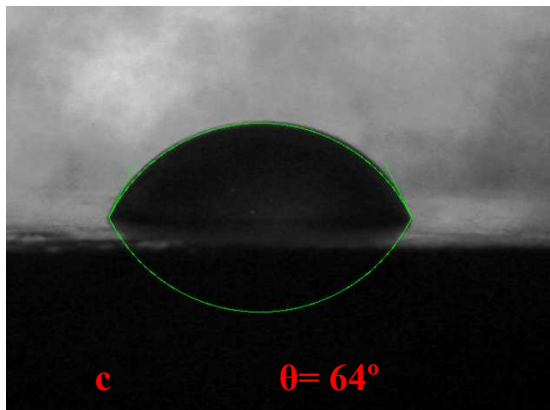
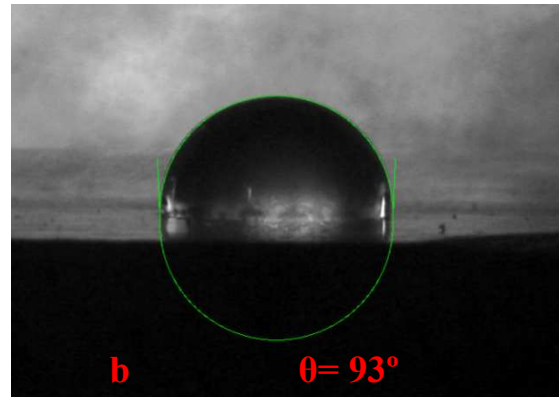
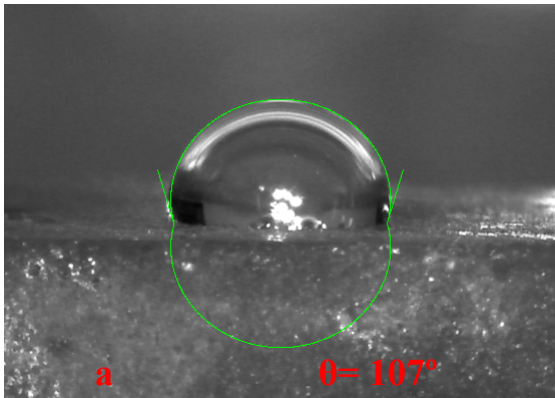
1- Transfer function
2- Scaling group
3- No-flow boundary



شکل ۴-۲۰. نمودار مقیاس شده‌ی آشام خودبخودی میکروامولسیون در مغزه‌های مختلف

۴-۱-۷-۲- زاویه تماس

علاوه بر آزمایش‌های آشام، تغییر ترشوندگی به صورت کیفی با استفاده از اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس مطالعه شد. تصویر a در شکل ۴-۲۱ نشان می‌دهد که زاویه تماس سطح کلیست پس از پیرشدگی در نفت خام مقدار ۱۰۷ درجه به دست آمد که شاخص سطح با ترشوندگی میانه است. این نمونه به عنوان آزمایش شاهد در نظر گرفته شد. سپس زاویه‌ی تماس نمونه‌های در معرض آب دریا، فاز آبی (محلول سورفکتانت و نمک) تشکیل دهنده‌ی میکروامولسیون و خود میکروامولسیون به ترتیب ۹۳، ۶۴ و ۵۷ درجه محاسبه گردید که در تصاویر b تا d شکل ۴-۲۱ قابل رویت است. نتایج این بخش نشان داد که سطح کلیست در اثر مجاورت با میکروامولسیون تغییر ترشوندگی داده و به سمت آبدوستی گرایش پیدا کرده است. در نتیجه یکی از دلایل تولید بیشتر نفت در آزمایشات آشام را می‌توان به تغییر ترشوندگی سطح سنگ نسبت داد.

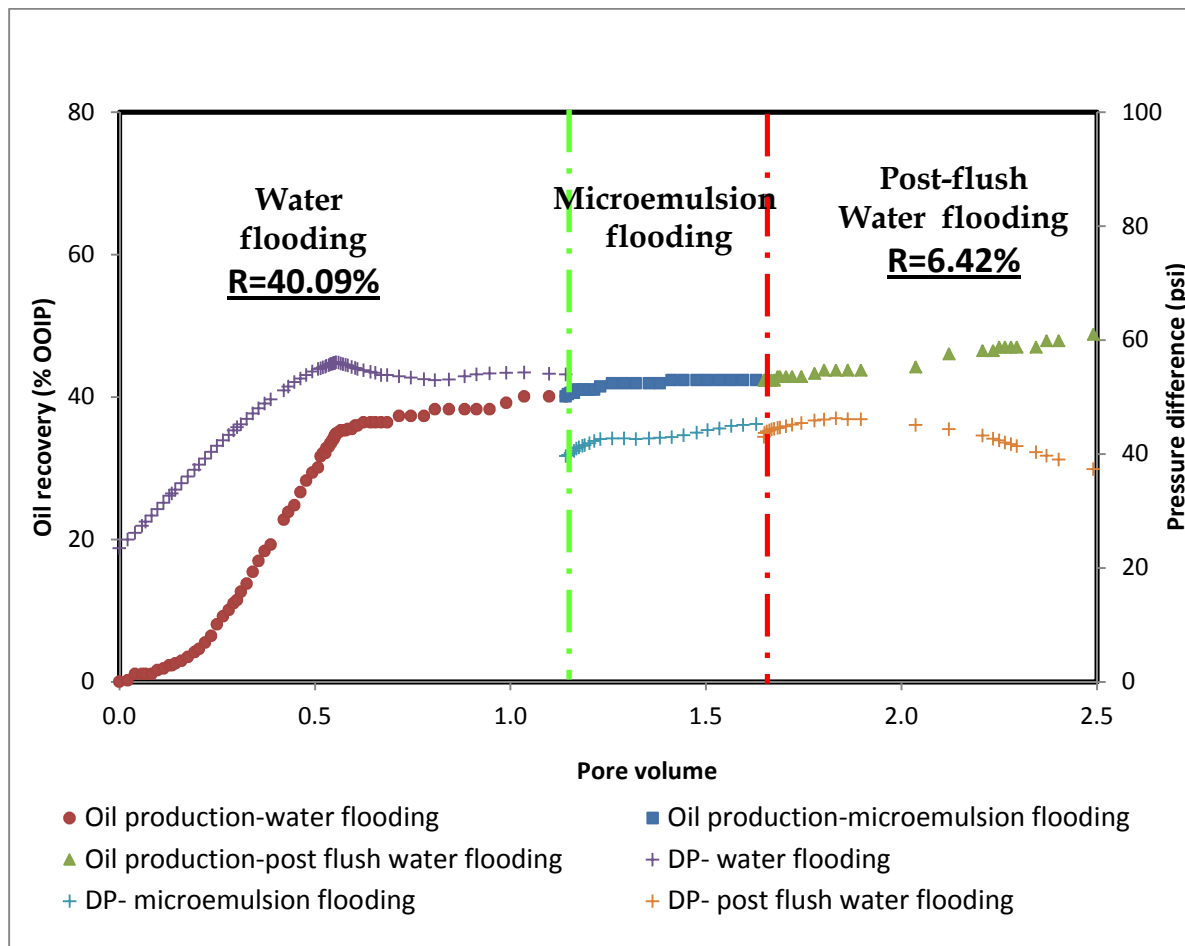


شکل ۴-۲۱. زاویه تماس سطح کلسیت: (a) نمونه شاهد، تغییر ترشوندگی در اثر تماس با (b) آب دریا، (c) محلول فاز آبی محتوی سورفکتانت و نمک و (d) محلول میکروامولسیون بهینه

۴-۱-۷-۳- آزمایشات سیلابزنی در مغزه

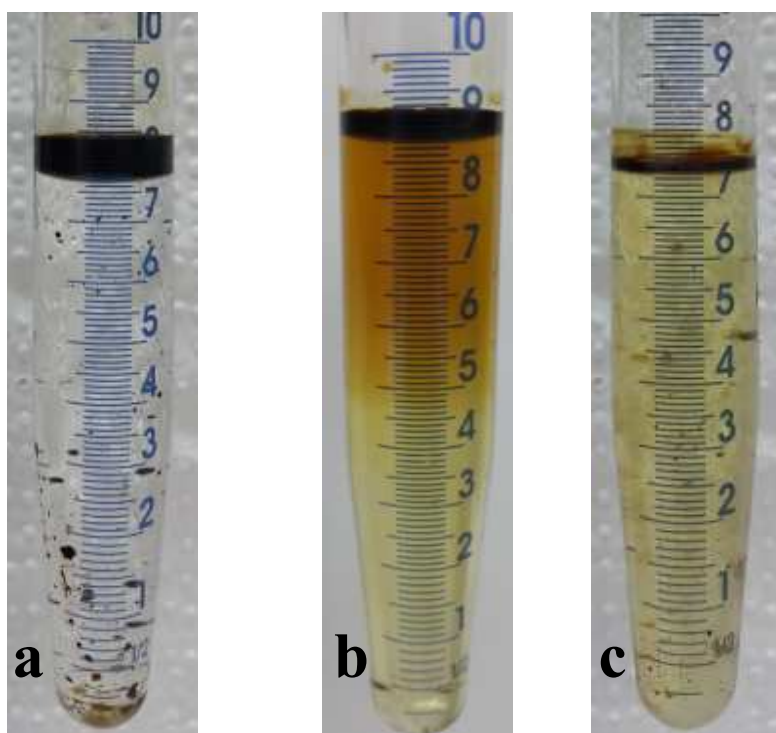
این بخش به بررسی سیلابزنی محلول میکروامولسیون جهت ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مخازن متعارف کربناته‌ی غیر شکافدار پرداخت. برای این منظور، مغزه C3 ابتدا با آب دریا سیلابزنی شد. تولید نفت و تغییر اختلاف فشار دو سر مغزه به عنوان تابعی از حجم حفرات تزریقی در شکل ۴-۲۲ ارائه شده است. فشار بیشینه‌ی تزریق در مرحله‌ی سیلابزنی به ۵۶/۱ پام رسید که مربوط به زمان میان‌شکنی تزریق آب (PV ۰/۵۵) است که در این لحظه ۳۴/۸۶ درصد نفت در جای مغزه از آن تولید شده بود. در نهایت، تولید نفت فقط به ۴۰/۰۹ درصد رسید که این مقدار فقط به این مغزه

متعلق است و قابل تعمیر به سنگ‌های کربناته دیگر در سایر مخازن نیست. سیلابزنی با آب دریا تا ۱/۱۴ برابر حجم حفرات ادامه یافت؛ جایی که اطمینان حاصل شد که دیگر هیچ نفتی تولید نمی‌شود و شرایط اشباع نفت باقیمانده در مغزه ایجاد گردید. در این لحظه تزریق آب دریا متوقف شد و به مقدار ۰/۳۵ برابر حجم حفرات مغزه، محلول میکرومولسیون با ترکیب بهینه به آن تزریق شد و بلافاصله سیستم به تزریق آب دریا بازگشت تا اثر تزریق میکرومولسیون به منظور ازدیاد برداشت شیمیایی نفت در مغزه آشکار گردد. در این مرحله مقدار ۶/۴۲ درصد نفت در جای مغزه به تولید اضافه گشت که به‌عنوان سهم میکرومولسیون در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت از این مغزه در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۴-۲۲. نمودار تولید تجمعی سیالات مغزه C3 و اختلاف فشار دو سر آن در آزمایش سیلابزنی در مغزه

هنگام تولید این مقدار نفت، فشارسنج نیز تغییرات^۱ در روند اختلاف فشار دو سر مغزه را نشان داد که افزایش فشار درون مغزه هنگام تزریق آب دریا بعد از تزریق میکروامولسیون رویت شد و به دنبال آن فشار دچار کاهش قابل توجهی شد. توضیح دقیق تر این که، هنگامی که تزریق میکروامولسیون شروع شد فشار مغزه ۳۹/۶ پام بود که به تدریج در زمان تزریق آب بعد از میکروامولسیون تا ۴۶/۳ پام افزایش یافت و پس از تولید نفت به ۳۷/۳ پام تنزل پیدا کرد و تا آخر تزریق آب دریا در این محدوده نوسان جزئی نمود. این افزایش و سپس کاهش و تثبیت فشار معادل آزاد سازی و تولید نفت به دام افتاده در محیط متخلخل است.



شکل ۴-۲۳. سیالات خروجی هنگام سیلابزنی با سناریوهای (a) آب دریا بعد از لحظه‌ی میان‌شکنی، (b)

میکروامولسیون بهینه و (c) محلول سورفکتانت

سیال خروجی از مغزه هنگام سیلابزنی با آب دریا در تصویر a شکل ۴-۲۴ نشان می‌دهد که این سیال فاقد خاصیت سطحی مطلوب است تا بتواند نفت خام را در خود به صورت امتزاج‌پذیر درآورد؛ در نتیجه رنگ سیال خروجی تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت.

ایجاد حالت امولسیون نفت به‌دام افتاده در مرحله‌ی تزریق میکروامولسیون و متعاقب آن بازگردانی سیستم به تزریق آب دریا در سیال خروجی از مغزه در تصویر b شکل ۴-۲۴ قابل مشاهده است که می‌توان آن را به خاصیت مطلوب سطحی میکروامولسیون نسبت داد.

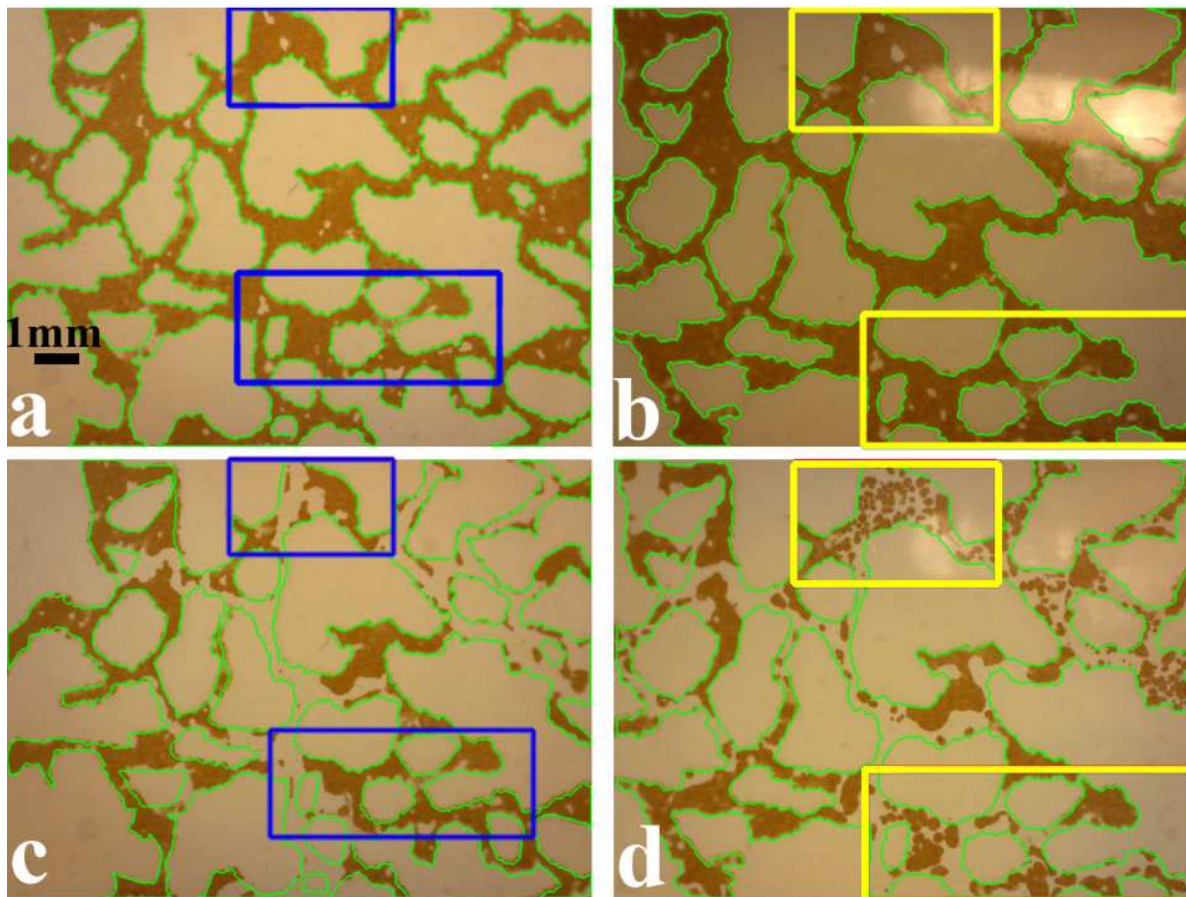
بعد از سناریوی تزریق میکروامولسیون و متعاقب آن آب دریا، یک محلول فاز آبی محتوی سورفکتانت که از آن میکروامولسیون بهینه تولید شد نیز به عنوان سناریوی آخر به مغزه تزریق گردید. حجم تزریق فاز آبی محتوی سورفکتانت مانند سناریوی تزریق میکروامولسیون مقدار ۰/۳۵ حجم حفرات در نظر گرفته شد و به دنبال آن سیستم به تزریق آب دریا بازگشت. در اثر این مرحله، تولید نفت قابل ملاحظه‌ای از مغزه مشاهده نشد که سیال خروجی از آن در تصویر c شکل ۴-۲۴ نیز موید این نتیجه است.

۴-۱-۷-۴- مشاهده‌ات میکرومدل

برای درک بهتر آزادسازی و تولید نفت باقیمانده در مغزه هنگام سیلابزنی با میکروامولسیون، آزمایشات آشکارسازی حرکت جبهه‌ی سیال در محیط متخلخل میکرومدل در نظر گرفته شد. آزمایش اول با تزریق آب دریا و آزمایش دیگر با تزریق محلول میکروامولسیون انجام شد که در هر دو آزمایش مکان تصویر برداری (حوالی مرکز میکرومدل) ثابت در نظر گرفته شد تا امکان مقایسه نتایج فراهم باشد.

تصاویر a و b شکل ۴-۲۴ مربوط به اشباع اولیه نفت در میکرومدل قبل از سیلابزنی با آب دریا و میکروامولسیون هستند. توزیع نفت باقیمانده پس از تزریق آب دریا در تصویر c شکل ۴-۲۴ ارائه شده است که یک فاز پیوسته را نشان می‌دهد. به دلیل کشش بین‌سطحی بالای آب دریا و نفت خام،

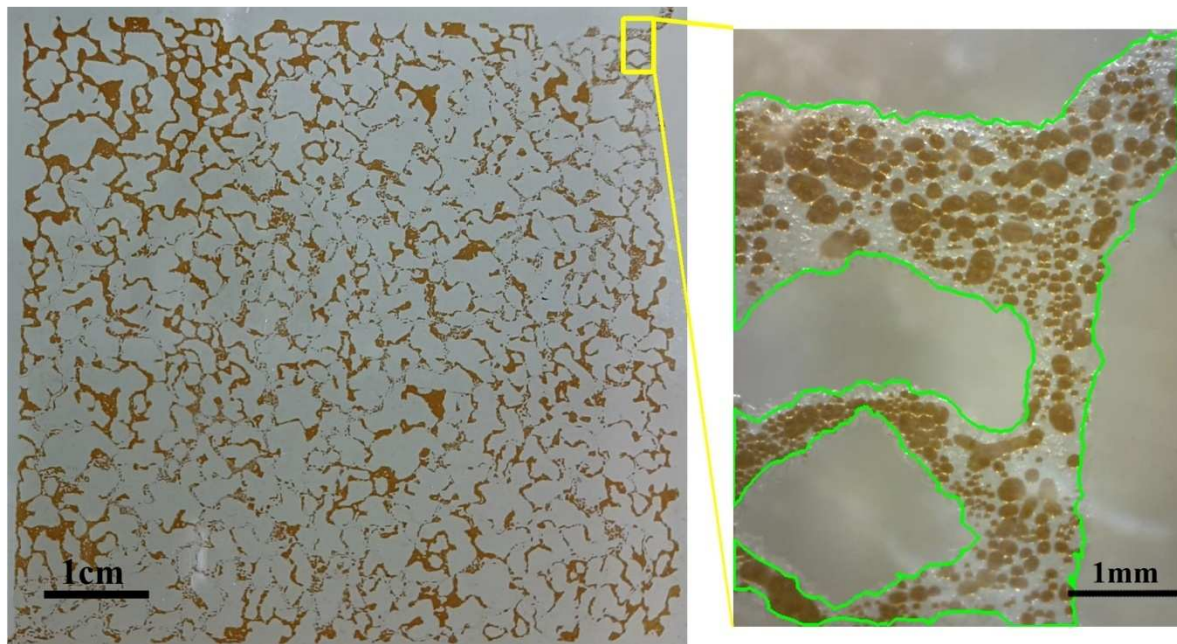
آب نتوانست بر نیروهای موینگی به دام اندازنده‌ی نفت خام غلبه کند تا آن را تولید نماید. در نتیجه نفت خام به صورت سیالی به هم پیوسته درون محیط متخلخل باقی ماند و آب دریا نتوانست آن را درون خود امولسیون سازد. برای توضیح دقیق‌تر می‌توان از عدد موینگی یعنی معادله (۱-۱) استفاده کرد که اهمیت نسبی نیروهای ویسکوز به موینگی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۴. مشاهده‌ی بصری میکرومدل هنگام حرکت جبهه‌ی سیال: (a) قبل تزریق آب دریا، (b) قبل تزریق محلول میکروامولسیون (c) هنگام سیلابزنی با آب دریا و (d) هنگام سیلابزنی با محلول میکروامولسیون

برای جابجایی نفت خام به دام افتاده، یک افزایش قابل ملاحظه در عدد موینگی لازم است. هنگامی که میکرومدل محتوی نفت خام با میکروامولسیون سیلابزنی شد، جابجایی نفت خام و آزاد

سازی آن در حفرات در هنگام تزریق مشاهده گردید که در تصویر d شکل ۴-۲۴ ارائه شده است. شکل ۴-۲۵ یک تصویر با بزرگنمایی بیشتر از درگاه^۱ خروجی میکرومدل است که در آن به صورت مشهود می‌توان معلق شدن نفت خام در جای میکرومدل را در محلول میکروامولسیون مشاهده نمود. بر مبنای عدد موینگی، کاهش کشش بین‌سطحی به مقدار بسیار شدید و همچنین بهبود خاصیت تحرک‌پذیری^۲ میکروامولسیون نسبت به آب دریا را می‌توان به عنوان سازوکار عملکرد بهتر میکروامولسیون در نظر گرفت که در اثر آنها عدد موینگی به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت و باعث آزادسازی نفت به دام افتاده در میکرومدل گشت.



شکل ۴-۲۵. تصویر درگاه خروجی میکرومدل هنگام تزریق میکروامولسیون با فرمولاسیون بهینه

-
- 1- Port
 - 2 - Mobility

۴-۲- توسعه الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه تزریق میکروامولسیون

۴-۲-۱- مطالعه موردی ۱

در این بخش نتایج مربوط به مدل‌سازی و بهینه‌سازی چندهدفه‌ی فرآیند اول یعنی تزریق میکروامولسیون تری‌گلیسرید ارائه می‌شود. از الگوریتم ارائه شده (شکل ۳-۴) می‌توان دریافت که روش سطح پاسخ دو نقش را ایفا می‌نماید. نقش اول طراحی ۵۰ آزمایش با استفاده از الگوی D-optimal و نقش دیگر یافتن روابط بین پارامترهای ورودی و پاسخ‌های فرآیند بود که به عنوان توابع هدف شناخته می‌شوند.

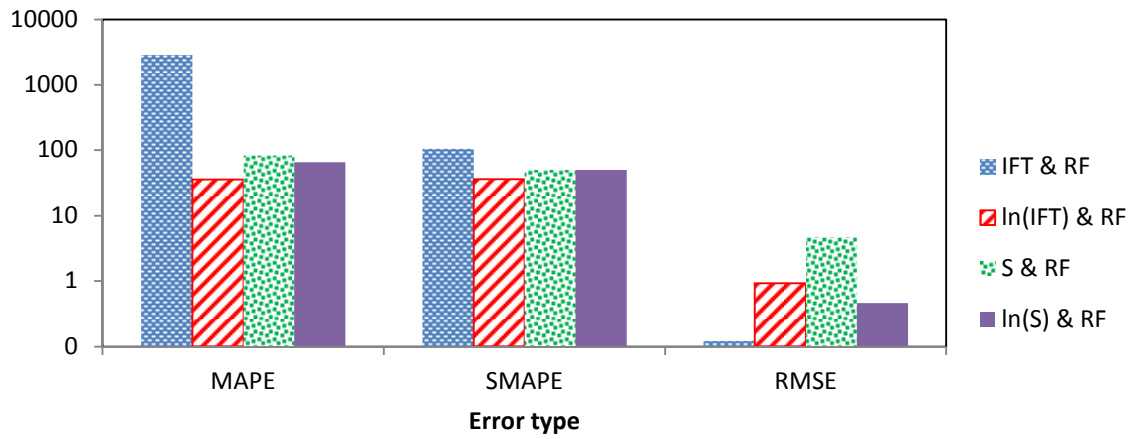
۴-۲-۱-۱- توسعه توابع هدف

مدل‌سازی فرآیند با عملیات آموزش شبکه عصبی آغاز گردید. نتایج مربوط به عملیات‌های آموزش و تعمیم برای پاسخ اول این فرآیند یعنی کشش بین‌سطحی در شکل ۴-۲۶ برای پاسخ دوم در شکل ۴-۲۷ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل ۴-۲۶ مشخص است، خطای مربوط به پارامتر کشش بین‌سطحی برای داده‌های اصلی بسیار بالاست. توزیع فضایی سه‌بعدی داده‌های اولیه در تصویر a شکل ۴-۲۸ ترسیم گردید. مشخص است که این توزیع برای پارامتر مذکور بسیار ناهمگن است؛ به طوری که دامنه تغییرات این پارامتر تا چند مرتبه می‌باشد.

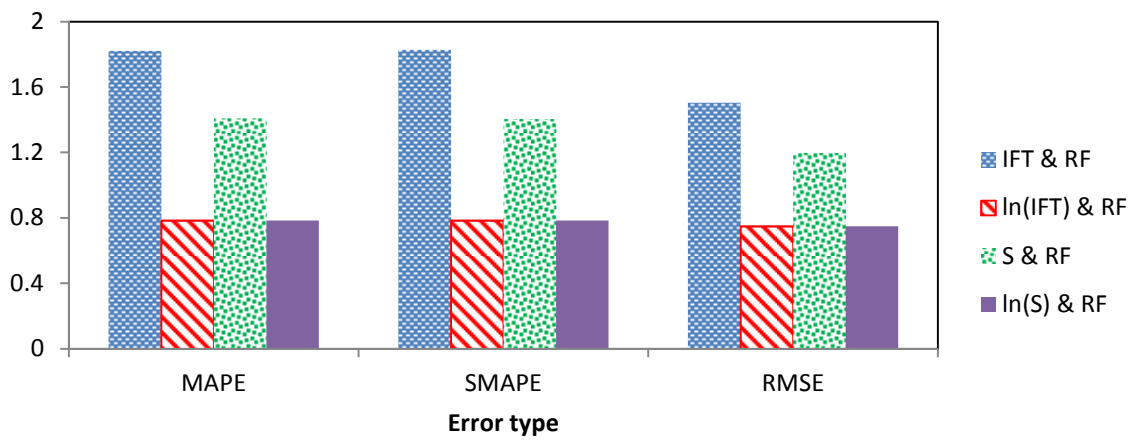
برای اصلاح وضعیت مذکور از تبدیل‌های^۱ مختلف استفاده شد. ابتدا، IFT به $\ln(\text{IFT})$ تبدیل شد. سپس از پارامتر نسبت انحلال‌پذیری (S) استفاده شد که در معادله (۱-۱۰) ارائه شده است. همچنین $\ln(S)$ نیز در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج شکل ۴-۲۶ و شکل ۴-۲۷، بهترین تبدیل $\ln(S)$ است که در تصویر b شکل ۴-۲۸ نیز مشخص است که توزیع فضایی این تبدیل در حجم نمونه

1- Transformation

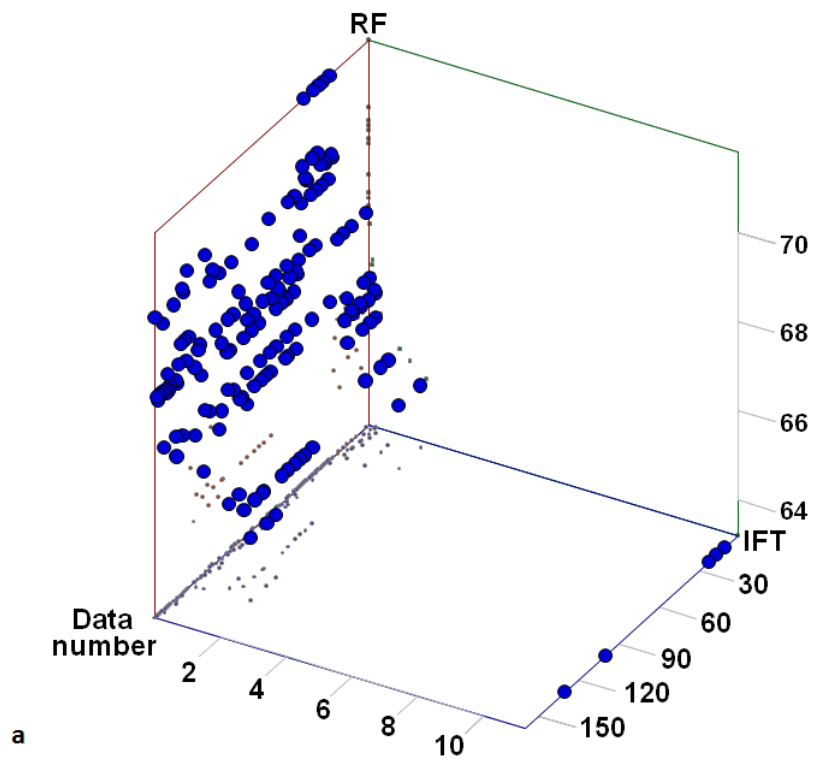
بسیار همگن می‌باشد زیرا بازه‌ی تغییرات $\ln(S)$ از $1/8$ تا $3/7$ می‌باشد که بسیار کمتر از چندین مرتبه تفاوت در گستره‌ی پارامتر اولیه یعنی IFT است.



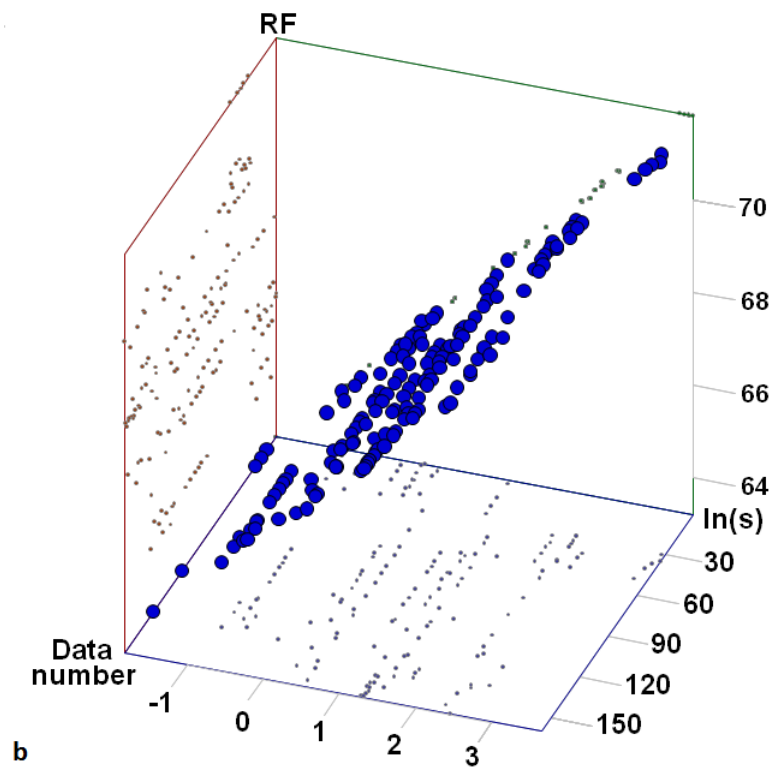
شکل ۴-۲۶. تاثیر اعمال تبدیلات مختلف بر اصلاح خطای شبکه عصبی برای پاسخ کشش بین سطحی



شکل ۴-۲۷. تاثیر اعمال تبدیلات مختلف بر اصلاح خطای شبکه عصبی برای پاسخ ضریب بازیافت



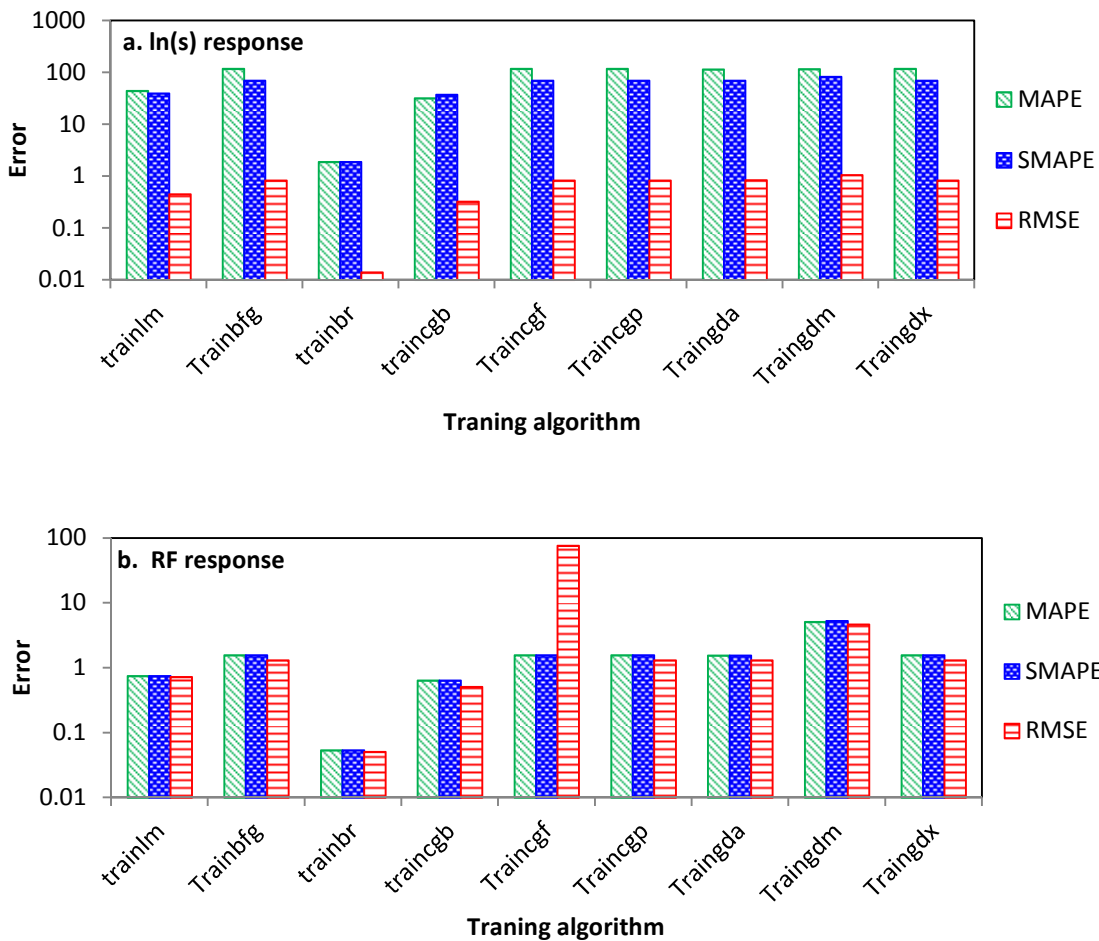
a



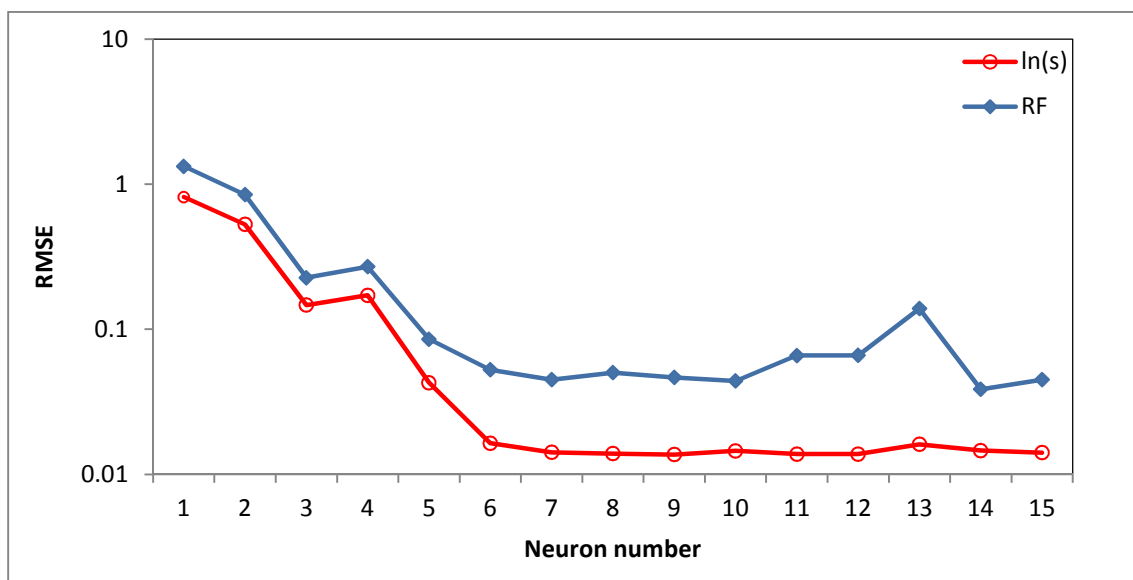
b

شکل ۴-۲۸. توزیع فضایی داده‌های (a) اصلی و (b) تبدیل شده

گرچه اعمال تغییرات باعث بهبود عملکرد شبکه شد، اما هنوز تا نتایج مطلوب فاصله دارد. برای ارتقای عملکرد شبکه، الگوریتم‌های یادگیری مختلف و همچنین تعداد نرون بهینه در لایه‌ی مخفی آزمایش شدند. با استفاده از بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی، مشخص شد که بهترین الگوریتم یادگیری Bayesian regulation است (شکل ۴-۲۹) و تعداد ۱۰ نرون برای لایه‌ی مخفی بهترین عملکرد را دارد (شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۲۹. تاثیر الگوریتم یادگیری بر عملکرد شبکه: (a) لگاریتم طبیعی نسبت انحلال‌پذیری و (b) ضریب بازیافت



شکل ۴-۳. تاثیر تعداد نرون‌های لایه مخفی بر به‌سازی عملکرد شبکه

با در نظر گرفتن ساختار شبکه، خطای پیش‌بینی به حداقل مقدار رسید که در جدول ۴-۵ ارائه شده است. بالاترین مقدار خطا کمتر از ۲ درصد به دست آمد که بسیار مطلوب می‌باشد.

جدول ۴-۵. نتایج پیش‌بینی شبکه عصبی با ساختار بهینه

Output	Process	Parameter	Value
Ln(S)	Training	MAPE (%)	0.8382
		SMAPE (%)	0.8347
		RMSE	0.0091
	Generalization	MAPE (%)	1.2493
		SMAPE (%)	1.3437
		RMSE	0.0099
RF	Training	MAPE (%)	0.0448
		SMAPE (%)	0.0448
		RMSE	0.0401
	Generalization	MAPE (%)	0.0373
		SMAPE (%)	0.0373
		RMSE	0.0369

با اطمینان از عملکرد مناسب مدل‌سازی شبکه‌ی عصبی، پاسخ‌های مربوط به ۵۰ آزمایش طراحی شده استخراج و به طراحی D-optimal در روش سطح پاسخ تغذیه گردیدند. همان‌گونه که

پیشتر نیز اشاره شد، پاسخ درصد بازیافت نفت که در داده‌های اولیه به عنوان پاسخ دوم بوده است با پاسخ کارآیی مواد شیمیایی جایگزین شد. در نتیجه، در مدل سازی آماری، پاسخ های کشش بین سطحی و کارآیی مواد شیمیایی استفاده شدند. پس از برازش معادلات توان دوم به داده‌ها، آنالیز واریانس نتایج برای مدل‌های برازش شده انجام شد که نتایج آن در جدول ۴-۶ نشان داده شده است. آنچه از نتایج این جدول مشخص است اعتبار روابط توان دوم توسعه داده شده از نظر آماری است زیرا پارامترهای $\text{prob} > F$ آنها کمتر از $0/0001$ محاسبه شد. همچنین مقادیر R_{adj}^2 برابر $0/9753$ و $0/9982$ برای دو پاسخ نمایانگر برازش مطلوب توابع هدف با داده‌های تغذیه شده با مدل هستند.

جدول ۴-۶. آنالیز واریانس روش D-optimal جهت توسعه توابع هدف فرآیند اول

Statistical results	Ln(S)	CE
Model F value	139	1949.15
Model prob>F	<0.0001	<0.0001
R-squared	0.9823	0.9987
Adjusted R-squared	0.9753	0.9982
Predicted R-squared	0.9643	0.9974
CV%	8.36	1.14
Adequate precision	44.147	132.698

دو تابع هدف در معادلات (۷-۴) و (۸-۴) ارائه شده‌اند:

$$\begin{aligned} \ln(S) = & -17.17441 + 7.70181 \times C_{APG} + 0.11965 \times S - 5.25252 \times C_{GM} + \\ & 0.43211 \times W + 0.013832 \times C_{APG} \times S + 0.21979 \times C_{APG} \times C_{GM} + \\ & 0.031156 \times C_{APG} \times W + 0.048413 \times S \times C_{GM} - 3.45166 \times 10^{-3} \times S \times \\ & W + 0.060503 \times C_{GM} \times W - 5.03474 \times C_{APG}^2 + 5.47495 \times 10^{-3} \times S^2 + \\ & 0.024399 \times C_{GM}^2 - 3.16947 \times 10^{-3} \times W^2 \end{aligned} \quad (۷-۴)$$

$$\begin{aligned} CE = & +321.27378 + 13.73704 \times C_{APG} + 0.11330 \times S + 9.93377 \times \\ & C_{GM} - 8.07206 \times W + 0.014315 \times C_{APG} \times S + 0.31434 \times C_{APG} \times C_{GM} - \\ & 0.14690 \times C_{APG} \times W + 0.010427 \times S \times C_{GM} - 8.29430 \times 10^{-3} \times S \times W - \\ & 0.13499 \times C_{GM} \times W - 1.06852 \times C_{APG}^2 - 6.10686 \times 10^{-3} \times S^2 + \\ & 0.15852 \times C_{GM}^2 + 0.051804 \times W^2 \end{aligned} \quad (۸-۴)$$

۴-۲-۱-۲- بهینه‌سازی چندهدفه

در مرحله‌ی بعدی، با در دست داشتن توابع هدف می‌توان بهینه‌سازی چندهدفه را با استفاده از تلفیق روش‌های بهینه‌سازی ازدحام ذرات و منطق فازی انجام داد. در هر گام، موقعیت ۲۵ ذره به صورت تصادفی تعیین گردید و به هر کدام یک بردار سرعت اعمال شد. در ادامه، بهترین راه‌حل برای هر ذره در هر گام با استفاده از تابع Zeta انتخاب و به عنوان مقدار pbest آن ذره معرفی گردید. سپس، بهترین pbest به عنوان مقدار gbest که راه‌حل بهینه‌ی مسئله است، در هر گام معرفی شد تا با پیشروی گام‌ها، الگوریتم تکاملی به سمت مقادیر بهینه پاسخ‌ها حرکت کند.

پارامترهای فرمولاسیون بهینه در جدول ۴-۷ ارائه شده‌اند. ردیف اول مربوط به روش توسعه داده شده در این رساله است. جهت اعتبارسنجی، نتایج این روش با نتایج بهینه‌سازی چند هدفه با روش سطح پاسخ (ردیف دوم) مقایسه گردید که بیانگر عملکرد بسیار قابل قبول روش توسعه داده شده است زیرا هم‌خوانی بین مقادیر بهینه‌ی فاکتورها و پاسخ‌های متناظر آنها در این دو روش به صورت مشهود دیده می‌شود.

جدول ۴-۷. مقادیر بهینه فاکتورهای فرآیند تزریق میکروامولسیون و بهترین پاسخ در مطالعه موردی ۱

Methodology	Control variables				Responses	
	C _{APG} (wt%)	S (wt%)	C _{GM} (wt%)	W (wt%)	IFT (mN/m)	CE (%)
PSO-FL: IFT&CE	1.04	4.2	2.93	94	6.16×10^{-4}	13.49
RSM: IFT&CE	1.06	4.2	3.12	94	4.01×10^{-4}	13.18
PSO: IFT	1.13	4.2	3.13	94	3.82×10^{-4}	13.09
PSO: CE	0.88	4.2	1.38	94	1.97×10^{-2}	16.40

همچنین الگوریتم بهینه‌سازی PSO-FL با الگوریتم تک‌هدفه‌ی ازدحام ذرات (PSO) مقایسه گردید که در آن، تنها به بهینه‌سازی یک پاسخ فرآیند پرداخته می‌شود و توجهی به پاسخ دیگر نمی‌شود. مقایسه‌ی نتایج این الگوریتم‌ها با یکدیگر نشان می‌دهد که عملکرد آنها با یکدیگر تفاوت

معناداری دارد که جلوه‌ی بارز آن مقایسه‌ی الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه‌ی PSO-FL و الگوریتم تک‌هدفه‌ی PSO:SE است که در آن تنها پاسخ اقتصادی فرآیند (پاسخ دوم) در نظر گرفته شد. در صورت استفاده از الگوریتم تک‌هدفه، درست است که کارایی مواد شیمیایی از ۱۳/۴۹ به ۱۶/۴۰ درصد افزایش یافت؛ اما در عوض کشش بین‌سطحی نیز افزایش قابل ملاحظه‌ای از مقدار $۱۰^{-۴} \times ۶/۱۶$ به $۱۰^{-۲} \times ۱/۹۷$ میلی‌نیوتن بر متر داشت که این ۲ مرتبه افزایش موید کاهش شدید کیفیت فرمولاسیون از بعد فنی است. این مقادیر نشان‌دهنده‌ی جایگاه بهره‌گیری از تفکر چند بعدی در حل مسائل بهینه‌سازی ازدیاد برداشت نفت است.

۴-۲-۲- مطالعه موردی ۲

۴-۲-۲-۱- یافتن توابع هدف

در اینجا به بهینه‌سازی چندهدفه‌ی فرمولاسیون میکرومولسیون توسعه داده شده در این رساله پرداخته می‌شود که مطالعات آزمایشگاهی آن در بخش نخست بحث شد. همان‌گونه که در آنجا اشاره شد، ۳۰ آزمایش بر اساس روش طراحی آزمایش CCD (جدول ۳-۸) در نظر گرفته شد. پاسخ نسبت انحلال‌پذیری فرآیند (در اینجا پاسخ اول) بر مبنای دستورالعمل ارائه شده در آزمایشات رفتار فازی تهیه شد که پاسخ‌های متناظر هر یک از ۳۰ فرمولاسیون در جدول ۴-۱ ارائه شد. این پاسخ به عنوان هدف اول بهینه‌سازی چندهدفه در مطالعه‌ی موردی کنونی است. جدول ۴-۲ نتایج آنالیز واریانس مدل برازش شده به این پاسخ را نشان می‌دهد که پارامترهای مطلوب آن منجر به توسعه‌ی رابطه‌ی توان دوم در معادله‌ی (۴-۱) شد. لازم به ذکر است که این معادله بر مبنای فاکتورهای کدگذاری شده ارائه گردید که از آن نمی‌توان در الگوریتم بهینه‌سازی استفاده نمود زیرا این الگوریتم با مقادیر واقعی فاکتورها کار می‌کند. رابطه‌ی اصلی این پاسخ جهت استفاده به عنوان تابع هدف در معادله‌ی (۴-۹) ارائه شده است. پاسخ دوم این مطالعه یعنی هزینه‌ی تولید میکرومولسیون در ۳۰ آزمایش

طراحی شده نیز بر اساس اطلاعات اقتصادی جدول ۳-۱۴ به دست آمد. جدول ۴-۸ پارامترهای

آماري کنترل کننده ي کیفیت مدل توان دوم برازش شده به داده‌ها را برای پاسخ دوم نشان می‌دهد.

جدول ۴-۸. آنالیز ANOVA مدل توان دوم به پاسخ اقتصادی مطالعه موردی ۲

Statistical results	Central composite design
Model F value	39.08
Model prob>F	<0.0001
R-squared	0.9598
Adjusted R-squared	0.9353
Predicted R-squared	0.8719
CV%	6.92
Adequate precision	22.424

نتایج این جدول بیانگر برازش مطلوب مدل است زیرا F value و prob>F آن به ترتیب ۳۹/۰۸ و کمتر از ۰/۰۰۰۱ محاسبه شد که اثبات می‌کند مدل با حد اطمینان ۹۹/۹ درصد معتبر است. همچنین R_{adj}^2 برابر ۰/۹۳۵۳ به دست آمد. معادلات (۴-۹) و (۴-۱۰) به ترتیب دو تابع هدف پاسخ‌های فنی و اقتصادی به دست آمده برای استفاده در الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه‌ی PSO-FL را ارائه می‌نماید:

$$\begin{aligned}
 SC = & +4.36554 - 2.05650 \times C_{PS} + 0.26300 \times S - 0.19228 \times C_{Eth} - \\
 & 0.17319 \times \alpha + 0.58720 \times C_{PS} \times S - 0.18855 \times C_{PS} \times \alpha + 0.014500 \times \\
 & C_{Eth} \times \alpha + 11.31933 \times C_{PS}^2 - 0.041087 \times S^2 + 7.58333 \times 10^{-3} \times \\
 & C_{Eth}^2 + 3.08708 \times 10^{-3} \times \alpha^2
 \end{aligned} \tag{۹-۴}$$

$$\begin{aligned}
 CoMP = & +8.95501 - 0.88630 \times C_{PS} + 0.10864 \times S - 0.037605 \times C_{Eth} - \\
 & 0.14921 \times \alpha + 0.81797 \times C_{PS} \times S - 0.29422 \times A \times \alpha + 9.17982 \times \\
 & 10^{-3} \times C_{Eth} \times \alpha + 12.41793 \times C_{PS}^2 - 0.033243 \times S^2 + 5.32396 \times \\
 & 10^{-3} \times C_{Eth}^2 + 1.94732 \times 10^{-3} \times \alpha^2
 \end{aligned} \tag{۱۰-۴}$$

۴-۲-۲-۲- بهینه‌سازی چندهدفه

توابع درجه‌ی دوم توسعه داده شده به عنوان توابع هدف به الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه‌ی PSO-FL تغذیه شدند تا مقادیر بهینه با در نظر گرفتن هم‌زمان جنبه‌های فنی و اقتصادی به دست آیند. جدول ۹-۴ فرمولاسیون بهینه میکرومولسیون را نشان می‌دهد. چنانچه فاز آبی محتوی ۳/۴۸ درصد وزنی سورفکتانت با شوری پایه‌ی ۴/۲ درصد وزنی کلرید سدیم با فاز آلی محتوی ۸۶/۷۳ درصد حجمی گازوییل زیستی و ۱۳/۲۷ درصد حجمی اتانول مخلوط شوند؛ به طوری که نسبت اختلاط فازهای آبی و آلی (۶۰:۴۰ یا α برابر ۴۰ درصد) باشد، محصول میکرومولسیون نوع ۱ (نفت-در-آب) خواهد بود که در آن ۸/۶۹ درصد فاز آلی در فاز آبی پراکنده شده و هزینه ساخت آن نیز ۹/۹۳ دلار به ازای هر بشکه است.

جدول ۹-۴. مقادیر بهینه فاکتورهای فرآیند تزریق میکرومولسیون و بهترین پاسخ در مطالعه موردی ۲

Methodology	Control variables				Responses	
	C_{PS} (wt%)	S (wt%)	C_{Eth} (v%)	α (v%)	SC (%)	CoMP (\$/bbl)
PSO-FL: SC&CoMP	3.48	4.2	13.27	40.00	8.69	9.93
PSO:SC	5.62	4.2	15.00	40.00	11.30	12.18
PSO:CoMP	1.78	4.2	5.00	30.71	3.16	6.59

نقش کلیدی الگوریتم چندهدفه جهت بهینه‌سازی هم‌زمان اهدافی که با یکدیگر تضاد^۱ و رقابت دارند هنگامی آشکار می‌شود که آن را با الگوریتم تک‌هدفه‌ی ازدحام ذرات مقایسه نماییم. در صورتی که تنها هدف فنی (PSO:FL) به صورت تک‌معیاری در نظر گرفته شود، نسبت انحلال‌پذیری از ۸/۶۹ به ۱۱/۳۰ درصد افزایش می‌یابد اما هزینه ساخت این فرمولاسیون ۲۲/۷ درصد (از ۹/۹۳ به ۱۲/۱۸ دلار در هر بشکه) بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، چنانچه فقط بر بهینه‌سازی فرآیند از بعد

1- Conflicting objectives

اقتصادی تکیه شود، ۳۳/۶ درصد (از ۹/۹۳ به ۶/۵۹ دلار در هر بشکه) در هزینه‌ی ساخت صرفه‌جویی می‌شود در حالی که چنین فرمولاسیونی به شدت از نظر فنی بی‌کیفیت است زیرا نسبت انحلال‌پذیری آن دچار افت شدید از ۸/۶۹ به ۳/۱۶ درصد گشته است. این اعداد بیانگر تفاوت بسیار معنادار مقادیر بهینه به دلیل تغییر الگوریتم بهینه‌سازی هستند. در نتیجه هنگامی که بخواهیم به روش‌های ازدیاد برداشت از هر دو جنبه‌ی تکنیکی و سرمایه‌گذاری بنگریم بایستی از روش بهینه‌سازی مبتنی بر تفکر چندبعدی استفاده نماییم وگرنه الگوریتم‌هایی که تنها بهینه‌سازی یک هدف خاص را دنبال می‌نمایند ممکن است منجر به خسارت به جنبه‌های دیگر فرآیند شوند که در این صورت، موفقیت عملیات با چالش جدی مواجه می‌شود.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵-۱- مطالعات آزمایشگاهی

حجم قابل توجه نفت در مخازن کربناته یک هدف مهم برای روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی نفت است. اما شرایط سخت اینگونه مخازن نظیر دمای بالا، تجانس ناپذیری نمک‌های موجود در آب سازند و آب دریا و همچنین ترشوندگی متمایل به سمت نفت‌دوست از جمله عواملی هستند که تولید مطلوب از آنها را با چالش جدی مواجه ساخته است. در بخش نخست این رساله که شامل مطالعات آزمایشگاهی بود، سعی شد تا کارآمدی روش تزریق میکرومولسیون در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت از این مخازن در دمای بالا ارزیابی گردد. برای این منظور، یک فرمولاسیون جدید میکرومولسیون در دمای مخزن (۷۵ درجه‌ی سانتیگراد) تولید شد که در آن گازوییل زیستی به عنوان منبع هیدروکربن فرمولاسیون معرفی گردید. در این رساله، جهت فائق آمدن بر مشکل پایداری حرارتی اسلاگ ماده‌ی شیمیایی در روش ازدیاد برداشت شیمیایی نفت از مفهوم تعادل ترمودینامیکی میکرومولسیون استفاده شد. به عبارت بهتر، چنانچه میکرومولسیون در دمای مخزن تولید گردد همواره پایدار خواهد بود تا زمانی که شرایط ترمودینامیکی سیستم (مثلاً دما) دستخوش تغییر نگردد. در نتیجه، این مفهوم به‌عنوان یک راه‌حل برای ایجاد پایداری حرارتی اسلاگ سورفکتانت راهگشا خواهد بود. براساس نتایج مطالعات آزمایشگاهی نکات زیر قابل ارائه هستند:

۱. در این بخش، ابتدا سه سری آزمایش‌های غربال‌گری به انجام رسیدند تا تاثیر پارامترهای مختلف بر تشکیل میکرومولسیون ارزیابی گردد. نتایج بیانگر تاثیرگذاری روش هم‌زدن فازهای آبی و آلی تشکیل‌دهنده‌ی میکرومولسیون، نوع و غلظت سورفکتانت و نحوه به‌کارگیری الکل در سیستم است. نتیجه‌ی مهم این بخش، انتخاب سورفکتانت و کمک-حلال مناسب بود که به‌ترتیب سورفکتانت Tween 80 و الکل اتانول به عنوان بهترین مواد شیمیایی برگزیده شدند.

۲. سپس آزمایش‌های رفتار فازی ترکیب سورفکتانت/شوراب/گازوییل زیستی/کمک-حلال به‌صورت سیستماتیک با استفاده از روش‌های طراحی آزمایش به انجام رسید تا فرمولاسیون میکرومولسیون بهینه از نظر فنی در دمای مخزن شناسایی گردد. نتایج مطالعات رفتار فازی نشان داد که غلظت سورفکتانت در فاز آبی و محتوای کمک-حلال در فاز آلی مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر رفتار فازی سورفکتانت بودند. فاکتور اول نقش کلیدی در تشکیل خودبخودی میکرومولسیون در دمای مخزن داشت و فاکتور دوم انحنای فیلم سورفکتانت را تنظیم کرد و انعطاف پذیری بیشتر فیلم آن را به دنبال داشت. اما پارامترهای شوری و نسبت حجمی اختلاط فازهای آبی و آلی در عملیات هم‌زدن کم‌اثرترین فاکتورها بودند. تاثیر پایین پارامتر شوری به‌دلیل بهره‌گیری از یک سورفکتانت غیریونی خود یک مزیت دیگر فرمولاسیون منتخب است زیرا می‌تواند اثر تجانس ناپذیری نمک‌های موجود در آب سازند را با مواد شیمیایی تا حد قابل توجهی خنثی نماید.

۳. بعد از دستیابی به فرمولاسیون بهینه، این ترکیب با استفاده از آنالیزهای مختلف مشخصه‌سازی گردید. نه تنها تشکیل میکرومولسیون و نه فازهای کلوییدی دیگر همچون نانوامولسیون یا فاز کریستالی مایع در این آنالیزها اثبات شد بلکه کارآیی اولیه‌ی میکرومولسیون جهت استفاده در ازدیاد برداشت نفت در مخازن کربناته با دمای بالا تایید شد.

۴. در نهایت، آزمایش‌های مختلف ازدیاد برداشت نفت با استفاده از میکرومولسیون بهینه به انجام رسید تا کارآمدی این روش مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج آزمایشات و تحلیل آنها نشان داد که

کاهش شدید کشش بین‌سطحی میکروامولسیون و نفت خام و همچنین تغییر ترشوندگی سطح سنگ کربناته به سمت حالت آب‌دوست را می‌توان به عنوان عوامل هم‌زمان تاثیرگذار و دلیل ازدیاد برداشت نفت در این‌گونه از مخازن در اثر تزریق میکروامولسیون معرفی نمود.

۵. استفاده از گازوییل زیستی به عنوان منبع هیدروکربن فرمولاسیون میکروامولسیون برای استفاده در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت بسیار کارآمد است. پس به عنوان جمع‌بندی نهایی این بخش می‌توان گفت که فرمولاسیون میکروامولسیون با منبع هیدروکربن گازوییل زیستی یک تکنیک کارآمد برای ازدیاد برداشت شیمیایی نفت از مخازن کربناته در دمای بالاست.

۵-۲- بهینه‌سازی چندهدفه فرآیند تزریق میکروامولسیون

طراحی بهتر عملیات در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت وابسته به مدل‌سازی و بهینه‌سازی آنها در حضور عواملی است که ممکن است با یکدیگر تضاد یا رقابت داشته باشند. در بخش دوم این رساله، یک الگوریتم تلفیقی برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی روش‌های ازدیاد برداشت نفت ارائه گردید که توانمندی‌های روش طراحی آزمایش و تکنیک‌های هوش مصنوعی را با یکدیگر ترکیب نمود. در این بخش دو مطالعه‌ی موردی تزریق میکروامولسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از مطالعه‌ی موردی اول، اعتبار الگوریتم بهینه‌سازی چند هدفه مورد سنجش و تایید قرار گرفت زیرا این روش با روش دیگر ارائه شده در مقالات پیشین مقایسه شد. سپس این الگوریتم جهت بهینه‌سازی چندهدفه‌ی فرمولاسیون پیشنهاد شده در بخش آزمایشگاهی این رساله به کار گرفته شد تا فرمولاسیون علاوه بر جنبه‌های فنی (که در بخش نخست به آن پرداخته شد)، هم‌زمان از منظر اقتصادی هم بهینه‌سازی گردد. در جمع‌بندی نتایج به‌دست آمده، ذکر موارد زیر ضروری است:

۱. الگوریتم‌هایی که به‌صورت هم‌زمان قادر هستند بر دو یا چند تابع هدف تمرکز داشته باشند، برای استفاده در بهینه‌سازی فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت مناسب‌ترند؛ زیرا آنها می‌توانند مسئله را از جنبه‌های مختلف پردازش کنند.

۲. برای افزایش دقت عملیات مدل‌سازی، انتخاب مناسب روش طراحی آزمایش، استفاده از تبدیلات مناسب و بهینه‌سازی ساختار شبکه‌ی عصبی مفید ارزیابی شدند؛ به‌طوری‌که حداکثر خطای پیش‌بینی تا کمتر از ۲ درصد کاهش یافت که برای مدل‌سازی‌هایی از این دست بسیار مطلوب است و باعث توسعه‌ی توابع هدف با دقت بالا می‌گردند.

۳. تلفیق روش‌های بهینه‌سازی ازدحام ذرات و منطق فازی می‌تواند ارائه‌دهنده‌ی یک روش بهینه‌سازی چندهدفه‌ی توانمند باشد. مقایسه این روش با روش‌های دیگر که در آنها تنها به بهینه‌سازی یک هدف پرداخته می‌شود می‌تواند موید اهمیت روش‌های مبتنی بر تفکر چنددیدگاهی باشد.

۴. نتایج به‌دست آمده از این دو مطالعه‌ی موردی، حمایت‌کننده‌ی الگوریتم ارائه شده جهت مدل‌سازی و بهینه‌سازی چندمعیاری مسائل مطرح در سایر زمینه‌های مهندسی نفت نیز می‌باشد که تضاد اهداف گوناگون همواره از چالش‌های جدی آنها است.

۵-۳- پیشنهادات

جهت ادامه‌ی تحقیقات در این زمینه، ایده‌های زیر توصیه می‌شوند:

۱. بررسی تاثیر پارامتر دما بر فرمولاسیون میکروامولسیون با در نظر گرفتن یک گستره‌ی دمایی.
۲. ارزیابی تاثیر سرعت جبهه‌ی سیال تزریقی بر عملکرد میکروامولسیون در محیط متخلخل با توجه به افزایش سرعت سیالات در اطراف چاه تولیدی.
۳. مدل‌سازی ترمودینامیکی ساخت میکروامولسیون با کاربرد در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت.
۴. انجام آزمایشات تکمیلی رفتار فازی میکروامولسیون مانند ترسیم نمودارهای شبه سه‌تایی^۱.
۵. شناسایی و استفاده از منابع هیدروکربنی دیگر جهت ساخت میکروامولسیون‌های جدید.
۶. ارزیابی بیشتر تاثیر میکروامولسیون‌ها بر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن.
۷. مطالعات عمیق‌تر جهت شناسایی بهتر خواص رئولوژیکی میکروامولسیون‌ها.
۸. مدل‌سازی جریان میکروامولسیون‌ها در محیط متخلخل.

مراجع

- [1] Gharibshahi, R., Jafari, A., Haghtalab, A., and Karambeigi, M.S. 2015. Application of CFD to evaluate the pore morphology effect on nanofluid flooding for enhanced oil recovery. *RSC Advances*, 5: 28938-28949.
- [2] McAuliffe, C.D. 1973. Crude-oil-in-water emulsions to improve fluid flow in an oil reservoir. *Journal of Petroleum Technology*, 25: 721-726.
- [3] Chatzis, I., Morrow, N.R., and Lim, H.T. 1983. Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23: 311-326.
- [4] Thomas, S. 2008. Enhanced oil recovery - an overview. *Oil and Gas Science and Technology*, 63: 9-19.
- [5] Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y., and Goddard III, W.A. 2010. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71: 23-29.
- [6] Fulcher, R.A., Jr., Ertekin, T., and Stahl, C.D. 1985. Effect of capillary number and its constituents on two-phase relative permeability curves. *Journal of Petroleum Technology*, 37: 249-260.
- [7] Ma, K. 2013. Transport of surfactant and foam in porous media for enhanced oil recovery processes. PhD Thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University.
- [8] Anderson, G.A., Delshad, M., King, C.B., Mohammadi, H., and Pope, G.A. 2006. Optimization of chemical flooding in a mixed-wet dolomite reservoir. SPE Paper 100082, Proceedings of the 15th SPE-DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, pp. 1142-1152.
- [9] Sandersen, S.B. 2012. Enhanced oil recovery with surfactant flooding. PhD Thesis, Department of Chemistry, Technical University of Denmark.
- [10] Sheng, J.J. 2011. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. 1st ed. Gulf Professional Publishing, Amsterdam, Netherlands.
- [11] Green, D.W. and Willhite, G.P. 1998. *Enhanced Oil Recovery*. 1st ed. Society of Petroleum Engineers Textbook series, Volume 6, Richardson, Texas, USA.
- [12] Yang, W., and Li, B. 2014. A novel liquid template corrosion approach for layered silica with various morphologies and different nanolayer thicknesses. *Nanoscale*, 6: 2292-2298.

- [13] Tadros, T.F. 2013. Emulsion formation, stability, and rheology. In: *Emulsion Formation and Stability*. Wiley, Weinheim, Germany, pp. 1-75.
- [14] McClements, D.J. 2012. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft Matter*, 8: 1719-1729.
- [15] Anton, N., Benoit, J.P., and Saulnier, P. 2008. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates-a review. *Journal of Controlled Release*, 128: 185-199.
- [16] Kong, M., Chen, X.G., Kweon, D.K., and Park, H.J. 2011. Investigations on skin permeation of hyaluronic acid based nanoemulsion as transdermal carrier. *Carbohydrate Polymers*, 86: 837-843.
- [17] Rao, J., and McClements, D.J. 2012. Lemon oil solubilization in mixed surfactant solutions: rationalizing microemulsion & nanoemulsion formation. *Food Hydrocolloids*, 26: 268-276.
- [18] Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., and Najafi, G. 2012. Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63: 138-148.
- [19] Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., and Natarajan, M. 2012. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 143-169.
- [20] Hoar, T.P., and Schulman, J.H. 1943. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, 152: 102-103.
- [21] Zeidani, K. 2007. Heavy oil-in-water emulsion flow and blocking mechanism in porous media. PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Alberta.
- [22] Hackett, J.L. 1987. An investigation of the middle phase microemulsion to liquid crystal transition in anionic surfactant systems at low alcohol content. PhD Thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University.
- [23] Winsor, P.A. 1948. Hydrotrophy, solubilisation and related Emulsification processes. Part I. *Transactions of the Faraday Society*, 44: 376-398.
- [24] Du, X., Lucia, L.A., and Ghiladi, R.A. 2016. A Novel Approach for Rapid Preparation of Monophasic Microemulsions That Facilitates Penetration of Woody Biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4: 1665-1672.
- [25] Huh, C. 1979. Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. *Journal of Colloid And Interface Science*, 71: 408-426.
- [26] Sandersen, S.B., Stenby, E.H., and von Solms, N. 2012. The effect of pressure on the phase behavior of surfactant systems: an experimental study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415: 159-166.
- [27] Ahmadi, M.A., Ebadi, M., and Hosseini, S.M. 2014. Prediction breakthrough time of water coning in the fractured reservoirs by implementing low parameter support vector machine approach. *Fuel*, 117: 579-589.

- [28] Ahmadi, M.A., and Shadizadeh, S.R. 2012. New approach for prediction of asphaltene precipitation due to natural depletion by using evolutionary algorithm concept. *Fuel*, 102: 716-723.
- [29] Adibhatla, B., and Mohanty, K.K. 2008. Oil recovery from fractured carbonates by surfactant-aided gravity drainage: laboratory experiments and mechanistic simulations. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 11: 119-130.
- [30] Strand, S., Standnes, D.C., and Austad, T. 2003. Spontaneous imbibition of aqueous surfactant solutions into neutral to oil-wet carbonate cores: effects of brine salinity and composition. *Energy and Fuels*, 17: 1133-1144.
- [31] Salehi, M., Johnson, S.J., and Liang, J.T. 2008. Mechanistic study of wettability alteration using surfactants with applications in naturally fractured reservoirs. *Langmuir*, 24: 14099-14107.
- [32] Gupta, R., and Mohanty, K.K. 2010. Temperature effects on surfactant-aided imbibition into fractured carbonates. *SPE Journal*, 15: 587-597.
- [33] Goudarzi, A., Delshad, M., Mohanty, K.K., and Sepehrnoori, K. 2015. Surfactant oil recovery in fractured carbonates: experiments and modeling of different matrix dimensions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 125: 136-145.
- [34] Karambeigi, M.S., Abbassi, R., Roayaei, E., and Emadi, M.A. 2015. Emulsion flooding for enhanced oil recovery: interactive optimization of phase behavior, microvisual and core-flood experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29: 382-391.
- [35] Montgomery, D.C. 2012. *Design and Analysis of Experiments*. 8th ed. Wiley, New York, USA.
- [36] Al-Bulushi, N.I., King, P.R., Blunt, M.J., and Kraaijveld, M. 2012. Artificial neural networks workflow and its application in the petroleum industry. *Neural Computing and Applications*, 21: 409-421.
- [37] Ba, D., and Boyaci, I.H. 2007. Modeling and optimization I: usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 78: 836-845.
- [38] Ahmadi, M.A., and Shadizadeh, S.R. 2012. Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: enhanced oil recovery implication. *Energy and Fuels*, 26: 4655-4663.
- [39] Ghaedi, M., Hajati, S., Zare, M., Zare, M., and Shajaripour Jaber, S.Y. 2015. Experimental design for simultaneous analysis of malachite green and methylene blue; derivative spectrophotometry and principal component-artificial neural network. *RSC Advances*, 5: 38939-38947.
- [40] McCulloch, W.S., and Pitts, W. 1943. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5: 115-133.
- [41] Shabanzadeh, P., Yusof, R., and Shameli, K. 2015. Modeling of biosynthesized silver nanoparticles in *Vitex negundo* L. extract by artificial neural network. *RSC Advances*, 5: 87277-87285.
- [42] Kalogirou, S.A. 2000. Applications of artificial neural-networks for energy systems. *Applied Energy*, 67: 17-35.

- [43] Mohaghegh, S. 2000. Virtual-intelligence applications in petroleum engineering: part I - artificial neural networks. *Journal of Petroleum Technology*, 52: 64-73.
- [44] Nezamabadi-Pour, H. 2015. A quantum-inspired gravitational search algorithm for binary encoded optimization problems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 40: 62-75.
- [45] Silva, P.C., Maschio, C., and Schiozer, D.J. 2007. Use of neuro-simulation techniques as proxies to reservoir simulator: application in production history matching. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57: 273-280.
- [46] Kennedy, J., and Eberhart, R. 1995. Particle swarm optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, Perth, Australia, pp. 1942-1948.
- [47] Khulal, U., Zhao, J., Hu, W., and Chen, Q. 2016. Comparison of different chemometric methods in quantifying total volatile basic-nitrogen (TVB-N) content in chicken meat using a fabricated colorimetric sensor array. *RSC Advances*, 6: 4663-4672.
- [48] Sentharamaikkannan, G., Budwill, K., Gates, I., Mitra, S., and Prasad, V. 2016. Kinetic modeling of the biogenic production of coalbed methane. *Energy and Fuels*, 30: 871-883.
- [49] Li, M., Huang, X., Liu, H., Liu, B., Wu, Y., and Wang, L. 2015. Solubility prediction of supercritical carbon dioxide in 10 polymers using radial basis function artificial neural network based on chaotic self-adaptive particle swarm optimization and K-harmonic means. *RSC Advances*, 5: 45520-45527.
- [50] Zendeheboudi, S., Rajabzadeh, A.R., Bahadori, A., Chatzis, I., Dusseault, M.B., Elkamel, A., Lohi, A., and Fowler, M. 2014. Connectionist model to estimate performance of steam-assisted gravity drainage in fractured and unfractured petroleum reservoirs: enhanced oil recovery implications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53: 1645-1662.
- [51] Zadeh, L.A. 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, 8: 338-353.
- [52] Lababidi, H.M.S., Garrouch, A.A., and Fahim, M.A. 2004. A fuzzy heuristic approach for predicting asphaltene precipitation potential. *Energy and Fuels*, 18: 242-250.
- [53] Sedighi, M., Ghasemi, M., Mohammadi, M., and Hassan, S.H.A. 2014. A novel application of a neuro-fuzzy computational technique in modeling of thermal cracking of heavy feedstock to light olefin. *RSC Advances*, 4: 28390-28399.
- [54] Solo, A.M.G., and Gupta, M.M. 2007. Uncertainty in computational perception and cognition. In: *Studies in Fuzziness and Soft Computing*. 2007, pp. 251-266.
- [55] Mohaghegh, S. 2000. Virtual-intelligence applications in petroleum engineering: part 3 - fuzzy logic. *Journal of Petroleum Technology*, 52: 82-87.
- [56] Abrams, A. 2003. The influence of fluid viscosity, interfacial tension, and flow velocity on residual oil saturation left by waterflood. In: *SPE Reprint Series*. 2003, pp. 64-74.

- [57] Yu, L., and Wardlaw, N.C. 1986. Mechanisms of nonwetting phase trapping during imbibition at slow rates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109: 473-486.
- [58] Morrow, N.R., Lim, H.T., and Ward, J.S. 1986. Effect of crude-oil-induced wettability changes on oil recovery. *SPE Formation Evaluation*, 1: 89-103.
- [59] Chatzis, I., Kuntamukkula, M.S., and Morrow, N.R. 1988. Effect of capillary number on the microstructure of residual oil in strongly water-wet sandstones. *SPE Reservoir Engineering*, 3: 902-912.
- [60] Yunan, M.H., and Idris, A.K. 1994. Effects of wettability on the distribution and mobilization mechanism of residual oil during immiscible displacement. Seminar Penyelidikan Fakulti Kej. Kimia & Kej. Sumber Asli, 1-5.
- [61] Riisøen, S. 2012. Effect of combined low salinity and surfactant injection on oil recovery in aged Bentheimer sandstones at different temperatures. MSc Thesis, Department of Physics and Technology University of Bergen.
- [62] Kamath, J., Meyer, R.F., and Nakagawa, F.M. 2001. Understanding waterflood residual oil saturation of four carbonate rock types. SPE Paper 71505, Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA, pp. 1523-1532.
- [63] Tie, H., and Morrow, N.R. 2005. Low-flood-rate residual saturations in carbonate rocks. IPTC Paper 10470, Proceedings of the International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, pp. 731-741.
- [64] Pentland, C.H., Tanino, Y., Iglauer, S., and Blunt, M.J. 2010. Residual saturation of water-wet sandstones: experiments, correlations and pore-scale modeling. SPE Paper 133798, Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy, pp. 1-9.
- [65] Masalmeh, S. 2012. Impact of capillary forces on residual oil saturation and flooding experiments for mixed to oil-wet carbonate reservoirs. SCA Paper 2012-11, Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts, August, pp. 1-14.
- [66] Healy, R.N., Reed, R.L., and Carpenter Jr, C.W. 1975. A laboratory study of microemulsion flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 15: 87-103.
- [67] Thomas, S., and Farouq Ali, S.M. 1989. Flow of emulsions in porous media, and potential for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 3: 121-136.
- [68] Ouyang, Y., Mansell, R.S., and Dean Rhue, R. 1995. Flow of gasoline-in-water microemulsion through water-saturated soil columns. *Ground Water*, 33: 399-406.
- [69] Abdul, H.J., and Farouq Ali, S.M. 2003. Combined polymer and emulsion flooding methods for oil reservoirs with a water leg. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 42: 35-40.
- [70] Cobos, S., Carvalho, M.S., and Alvarado, V. 2009. Flow of oil-water emulsions through a constricted capillary. *International Journal of Multiphase Flow*, 35: 507-515.

- [71] Mandal, A., Samanta, A., Bera, A., and Ojha, K. 2010. Characterization of oil-water emulsion and its use in enhanced oil recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49: 12756-12761.
- [72] Fu, X., Lane, R.H., and Mamora, D.D. 2012. Water-in-oil emulsions: flow in porous media and EOR potential. SPE Paper 162633, Proceedings of the SPE Canadian Unconventional Resources Conference, Calgary, Alberta, Canada, pp. 636-647.
- [73] Santanna, V.C., Silva, A.C.M., Lopes, H.M., and Sampaio Neto, F.A. 2013. Microemulsion flow in porous medium for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 105: 116-120.
- [74] Rocha De Farias, M.L., De Souza, A.L., Da Silveira Carvalho, M., Hirasaki, G., and Miller, C. 2012. A comparative study of emulsion flooding and other IOR methods for heavy oil. SPE Paper 152290, Proceedings of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Mexico City, Mexico, pp. 465-472.
- [75] Guillen, V.R., Carvalho, M.S., and Alvarado, V. 2012. Pore scale and macroscopic displacement mechanisms in emulsion flooding. *Transport in Porous Media*, 94: 197-206.
- [76] Guillen, V.R., Romero, M.I., Carvalho, M.D.S., and Alvarado, V. 2012. Capillary-driven mobility control in macro emulsion flow in porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 43: 62-65.
- [77] Jeirani, Z., Mohamed Jan, B., Si Ali, B., Noor, I.M., See, C.H., and Saphanuchart, W. 2013. Formulation and phase behavior study of a nonionic triglyceride microemulsion to increase hydrocarbon production. *Industrial Crops and Products*, 43: 15-24.
- [78] Dong, Z., Li, Y., Lin, M., and Li, M. 2013. A study of the mechanism of enhancing oil recovery using supercritical carbon dioxide microemulsions. *Petroleum Science*, 10: 91-96.
- [79] Humphry, K.J., Van Der Lee, M., Ineke, E.M., Van Batenburg, D.W., and Southwick, J.G. 2013. Microemulsion flow in porous media: implications for alkaline-surfactant-polymer flooding. SPE Paper 165233, Proceedings of the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, pp. 271-283.
- [80] Fu, X., Lane, R.H., and Mamora, D.D. 2012. Water-in-oil emulsions: flow in porous media and eor potential. Proceedings of the SPE Canadian Unconventional Resources Conference 2012, CURC 2012, Calgary, AB, pp. 636-647.
- [81] Nogueira, G.L., Carvalho, M.S., and Alvarado, V. 2013. Dynamic network model of mobility control in emulsion flow through porous media. *Transport in Porous Media*, 98: 427-441.
- [82] Ponce F, R.V., Carvalho, M.S., and Alvarado, V. 2014. Oil recovery modeling of macro-emulsion flooding at low capillary number. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 119: 112-122.

- [83] Moradi, M., Kazempour, M., French, J.T., and Alvarado, V. 2014. Dynamic flow response of crude oil-in-water emulsion during flow through porous media. *Fuel*, 135: 38-45.
- [84] Dehghan, A.A., Masihi, M., and Ayatollahi, S. 2013. Evaluation of chemicals interaction with heavy crude oil through water/oil emulsion and interfacial tension study. *Energy & Fuels*, 27: 5852-5860.
- [85] Soong, Y., Xing, D., Wei, B., Enick, R.M., Eastoe, J., Mohamed, A., and Trickett, K. 2009. CO₂-soluble surfactants for enhanced oil recovery mobility control via thickening or in-situ foam generation. *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Nashville, Tennessee, USA.
- [86] Jeirani, Z., Mohamed Jan, B., Si Ali, B., Noor, I.M., See, C.H., and Saphanuchart, W. 2013. Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery. *Industrial Crops and Products*, 43: 6-14.
- [87] Babadagli, T., Er, V., Naderi, K., Burkus, Z., and Ozum, B. 2010. Use of biodiesel as an additive in thermal recovery of heavy oil and bitumen. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 49: 43-48.
- [88] Babadagli, T., and Ozum, B. 2012. Biodiesel as additive in high pressure and temperature steam recovery of heavy oil and bitumen. *Oil and Gas Science and Technology*, 67: 413-421.
- [89] Tong, K., Zhao, C., Sun, Z., and Sun, D. 2015. Formation of concentrated nanoemulsion by w/o microemulsion dilution method: biodiesel, tween 80, and water system. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3: 3299-3306.
- [90] Hatzopoulos, M.H., James, C., Rogers, S., Grillo, I., Dowding, P.J., and Eastoe, J. 2014. Effects of small ionic amphiphilic additives on reverse microemulsion morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 421: 56-63.
- [91] Fraaije, J.G.E.M., Tandon, K., Jain, S., Handgraaf, J.W., and Buijse, M. 2013. Method of moments for computational microemulsion analysis and prediction in tertiary oil recovery. *Langmuir*, 29: 2136-2151.
- [92] Thomas, S., and Farouq Ali, S.M. 2001. Micellar flooding and ASP - chemical methods for enhanced oil recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 40: 46-52.
- [93] Froning, H.R., and Treiber, L.E. 1976. development and selection of chemical systems for miscible waterflooding. SPE Paper 5816, *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, pp. 255-264.
- [94] Bleakley, W.B. 1971. How the Maraflood process performs. *Oil and Gas Journal*, 69: 49-54.
- [95] Gogarty, W.B. 1976. Status of surfactant or micellar methods. *Journal of Petroleum Technology*, 28: 93-102.
- [96] Gogarty, W.B., and Olson, R.W. 1966. Use of microemulsions in miscible-type oil recovery procedure. US Patent 3254714.

- [97] Spildo, K., Sun, L., Djurhuus, K., and Skauge, A. 2014. A strategy for low cost, effective surfactant injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 117: 8-14.
- [98] Walker, R.D., Ray, W.E., Tham, M.K., and Lee, M.C. 1979. Cation exchange, surfactant precipitation, and adsorption in micellar flooding. In: *Chemistry of Oil Recovery*. American Chemical Society, pp. 1-16.
- [99] Shuler, P.J., Kuehne, D.L., and Lerner, R.M. 1989. Improving chemical flood efficiency with micellar/alkaline/polymer processes. *Journal of Petroleum Technology*, 41: 80-88.
- [100] Healy, R.N., Reed, R.L., and Stenmark, D.G. 1976. Multiphase microemulsion systems. *SPE Journal*, 16: 147-160.
- [101] Poettmann, F.H., and Hause, W.R. 1979. Practical look at micellar-polymer flooding - 1. *Petroleum Engineer International*, 51 (13): 24-36.
- [102] Poettmann, F.H., and Hause, W.R. 1979. Practical look at micellar-polymer flooding - 2. *Petroleum Engineer International*, 51 (14): 24-44.
- [103] Izadi, M., Kazemi, H., Manrique, E.J., Kazempour, M., and Rohilla, N. 2014. Microemulsion flow in porous media: potential impact on productivity loss. SPE Paper 169726, Proceedings of the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, pp. 685-695.
- [104] Gupta, S.P., and Trushenski, S.P. 1979. Micellar flooding - compositional effects on oil displacement. *SPE Journal*, 19: 116-128.
- [105] Santanna, V.C., Curbelo, F.D.S., Castro Dantas, T.N., Dantas Neto, A.A., Albuquerque, H.S., and Garnica, A.I.C. 2009. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66: 117-120.
- [106] Healy, R.N., Reed, R.L., and Carpenter Jr, C.W. 1975. Laboratory study of microemulsion flooding. *SPE Journal*, 15: 87-103.
- [107] Healy, R.N., and Reed, R.L. 1977. Immiscible microemulsion flooding. *SPE Journal*, 17: 129-139.
- [108] Trushenski, S.P., Dauben, D.L., and Parrish, D.R. 1974. Micellar flooding - fluid propagation, interaction, and mobility. *SPE Journal*, 14: 633-645.
- [109] Humphry, K.J., and Van Der Lee, M. 2013. Microemulsion rheology and alkaline-surfactant-polymer flooding. Proceedings of the IOR 2013- 17th European Symposium on Improved Oil Recovery, Saint Petersburg, Russia, pp. 1-14.
- [110] Shook, M., Pope, G.A., and Sepehrnoori, K. 1991. Effects of gravity on micellar-polymer flooding under North Sea conditions; a simulation study. *In Situ*, 15: 63-86.
- [111] Lee, K.S. 2012. Efficiency of horizontal and vertical well patterns on the performance of micellar-polymer flooding. *Energy Procedia*, 16, Part B: 889-894.

- [112] Eikje, E., Jakobsen, S.R., Lohne, A., and Skjæveland, S.M. 1992. Relative permeability hysteresis in micellar flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 7: 91-103.
- [113] Medeiros, H.O., Barillas, J.L.M., Dutra Jr, T.V., and Mata, V.V. 2007. A parametric study of reservoir parameter for micellar solution injection process in oil reservoirs of Northeast Brazil. SPE Paper 108116, Proceedings of the Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina, pp. 1632-1639.
- [114] Kossack, C.A., and Bilhartz Jr, H.L. 1976. Sensitivity of micellar flooding to reservoir heterogeneities. SPE Paper 5808, Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, pp. 145-163.
- [115] Healy, R.N., and Reed, R.L. 1974. Physicochemical aspects of microemulsion flooding. *SPE Journal*, 14: 491-501.
- [116] Chiou, C.S., and Kellerhals, G.E. 1981. Polymer/surfactant transport in micellar flooding. *Society of Petroleum Engineers journal*, 21: 603-612.
- [117] Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., and Mandal, A. 2014. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. *Fuel*, 121: 198-207.
- [118] Thomas, S., Farouq Ali, S.M., and Thomas, N.H. 2000. Scale-up methods for micellar flooding and their verification. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 39: 18-27.
- [119] Parsons, R.W., and Jones, S.C. 1977. Linear scaling in slug-type processes - application to micellar flooding. *SPE Journal*, 17: 11-26.
- [120] Pope, G.A., Wang, B., and Tsaur, K. 1979. Sensitivity study of micellar/polymer flooding. *SPE Journal*, 19: 357-368.
- [121] Limon, J.T., Thomas, G.W., and Zetik, D.F. 1980. Numerical investigation of micellar flooding. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 19: 111-122.
- [122] Khabeev, N.S., and Inogamov, N.A. 2008. Simulation of micellar-polymer flooding of a layered oil reservoir of nonuniform thickness. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 49: 985-991.
- [123] Gupta, A.D., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., and Thrasher, R.L. 1986. Symmetric, positive definite formulation of a three-dimensional micellar/polymer simulator. *SPE Reservoir Engineering*, 1: 622-632.
- [124] Kremesec, V.J., and Treiber, L.E. 1978. Effect of system wettability on oil displacement by micellar flooding. *Journal of Petroleum Technology*, 30: 52-60.
- [125] Jones, S.C., and McAtee, R.W. 1972. Novel single-well field test of a micellar solution slug. *Journal of Petroleum Technology*, 24: 1371-1376.
- [126] Earlougher Jr, R.C., O'Neal, J.E., and Surkalo, H. 1976. Micellar solution flooding - field test results and process improvements. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 15: 52-59.

- [127] Goldberg, A., and Stevens, P.D. 1981. Micellar-polymer oil recovery demonstration in the Bell Creek field. SPE Paper 9797, Proceedings of the SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma.
- [128] Coffman, C.L., and Rosenwald, G.W. 1975. EL Dorado micellar-polymer project. SPE Paper 5408, Proceedings of the SPE Oklahoma City Regional Meeting, Oklahoma, pp. 139-147.
- [129] Grantz, R.E. 1981. Waterflood history match study of the Torchlight Tensleep micellar pilot. *Journal of Petroleum Technology*, 33: 1599-1605.
- [130] Wu, W., Vaskas, A., Delshad, M., Pope, G.A., and Sepehrnoori, K. 1996. Design and optimization of low-cost chemical flooding. SPE Paper 35355, Proceedings of the The 10th Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, pp. 109-125.
- [131] Zerpa, L.E., Queipo, N.V., Pintos, S., and Salager, J.L. 2005. An optimization methodology of alkaline-surfactant-polymer flooding processes using field scale numerical simulation and multiple surrogates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 47: 197-208.
- [132] Prasanphanich, J., Kalaei, M.H., Delshad, M., and Sepehrnoori, K. 2012. Chemical flooding optimisation using the experimental design approach and response surface methodology. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 5: 368-384.
- [133] Douarache, F., Da Veiga, S., Feraille, M., Enchéry, G., Touzani, S., and Barsalou, R. 2014. Sensitivity analysis and optimization of surfactant-polymer flooding under uncertainties. *Oil and Gas Science and Technology*, 69: 603-617.
- [134] AlSofi, A.M., and Blunt, M.J. 2014. Polymer flooding design and optimization under economic uncertainty. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124: 46-59.
- [135] Carnali, J.O., and Shah, P. 2008. Correlation of surfactant/polymer phase behavior with adsorption on target surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 112: 7171-7182.
- [136] Liu, S. 2008. Alkaline Surfactant Polymer enhanced oil recovery process. PhD Thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University.
- [137] Qu, G. 2006. Effect of chemical additives on stability of water-in-diluted bitumen emulsions. MSc Thesis, University of Alberta.
- [138] Pena, A.A. 2003. Dynamic aspects of emulsion stability. PhD Thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University.
- [139] Jiang, T. 2010. Diluted bitumen emulsion characterization and separation. PhD Thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University.
- [140] Binks, B.P. 1993. Relationship between microemulsion phase behavior and macroemulsion type in systems containing nonionic surfactant. *Langmuir*, 9: 25-28.

- [141] Beckman, E.J., and Smith, R.D. 1991. Pressure effects on the phase behavior of a propylene/water/surfactant mixture. *Journal of Physical Chemistry*, 95: 3253-3257.
- [142] Tian, W. 2008. A study of treatment of high pH water-in-heavy oil emulsion using low pressure carbon dioxide. MSc Thesis, The University of Regina.
- [143] Acharya, D.P., Kunieda, H., Shiba, Y., and Aratani, K.I. 2004. Phase and rheological behavior of novel gemini-type surfactant systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 108: 1790-1797.
- [144] Zahedzadeh, M., Karambeigi, M.S., Roayaei, E., Emadi, M.A., Radmehr, M., Gholamianpour, H., Ashoori, S., and Shokrollahzadeh, S. 2014. Comprehensive management of mineral scale deposition in carbonate oil fields - a case study. *Chemical Engineering Research and Design*, 92: 2264-2272.
- [145] Wang, X.-l., Yuan, X.-z., Huang, H.-j., Leng, L.-j., Li, H., Peng, X., Wang, H., Liu, Y., and Zeng, G.-m. 2014. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with span80 as surfactant. *Fuel Processing Technology*, 118: 141-147.
- [146] Stalder, A.F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T., and Unser, M. 2010. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364: 72-81.
- [147] Karambeigi, M.S., Schaffie, M., and Fazaelpoor, M.H. 2013. Improvement of water flooding efficiency using mixed culture of microorganisms in heterogeneous micro-models. *Petroleum Science and Technology*, 31: 923-931.
- [148] Jeirani, Z., Mohamed Jan, B., Si Ali, B., Mohd Noor, I., See, C.H., and Saphanuchart, W. 2013. Prediction of water and oil percolation thresholds of a microemulsion by modeling of dynamic viscosity using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 554-560.
- [149] Park, S.H., Cha, J., and Lee, C.S. 2011. Spray and engine performance characteristics of biodiesel and its blends with diesel and ethanol fuels. *Combustion Science and Technology*, 183: 802-822.
- [150] Das, S., Naskar, B., and Ghosh, S. 2014. Influence of temperature and organic solvents (isopropanol and 1,4-dioxane) on the micellization of cationic gemini surfactant (14-4-14). *Soft Matter*, 10: 2863-2875.
- [151] Alany, R.G., Rades, T., Agatonovic-Kustrin, S., Davies, N.M., and Tucker, I.G. 2000. Effects of alcohols and diols on the phase behaviour of quaternary systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 196: 141-145.
- [152] Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G. 1991. Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95: 5344-5352.
- [153] Wooster, T.J., Labbett, D., Sanguansri, P., and Andrews, H. 2016. Impact of microemulsion inspired approaches on the formation and destabilisation mechanisms of triglyceride nanoemulsions. *Soft Matter*, 12: 1425-1435.

- [154] Von Corswant, C., Engström, S., and Söderman, O. 1997. Microemulsions based on soybean phosphatidylcholine and triglycerides. Phase behavior and microstructure. *Langmuir*, 13: 5061-5070.
- [155] Von Corswant, C., and Söderman, O. 1998. Effect of adding isopropyl myristate to microemulsions based on soybean phosphatidylcholine and triglycerides. *Langmuir*, 14: 3506-3511.
- [156] Chiappisi, L., Noirez, L., and Gradzielski, M. 2016. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system. *Journal of Colloid And Interface Science*, 473: 52-59.
- [157] Gradzielski, M. 1998. Effect of the cosurfactant structure on the bending elasticity in nonionic oil-in-water microemulsions. *Langmuir*, 14: 6037-6044.
- [158] Gradzielski, M., Langevin, D., and Farago, B. 1996. Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film. *Physical Review E*, 53: 3900-3919.
- [159] McClements, D.J. 2011. Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*, 7: 2297-2316.
- [160] Karambeigi, M.S., Nasiri, M., Haghghi Asl, A., and Emadi, M.A. 2016. Enhanced oil recovery in high temperature carbonates using microemulsions formulated with a new hydrophobic component. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 39: 136-148.
- [161] Gharechelou, S., Daraei, M., and Amini, A. 2016. Pore types distribution and their reservoir properties in the sequence stratigraphic framework: a case study from the Oligo-Miocene Asmari Formation, SW Iran. *Arabian Journal of Geoscience*, 9: 1-19.
- [162] Deng, S., Wang, Y., Hu, Y., Ge, X., and He, X. 2013. Integrated petrophysical log characterization for tight carbonate reservoir effectiveness: a case study from the Longgang area, Sichuan Basin, China. *Petroleum Science*, 10: 336-346.
- [163] Gundogar, A.S., Ross, C.M., Akin, S., and Kovscek, A.R. 2015. Multiscale pore structure characterization of middle east carbonates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, In press, DOI: 10.1016/j.petrol.2016.1007.1018.
- [164] Zhao, H., Ning, Z., Wang, Q., Zhang, R., Zhao, T., Niu, T., and Zeng, Y. 2015. Petrophysical characterization of tight oil reservoirs using pressure-controlled porosimetry combined with rate-controlled porosimetry. *Fuel*, 154: 233-242.
- [165] Øren, P.E., and Bakke, S. 2003. Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 39: 177-199.
- [166] Etris, E.L., Brumfield, D.S., Ehrlich, R., and Crabtree, S.J. 1988. Relations between pores, throats and permeability: a petrographic/physical analysis of some carbonate grainstones and packstones. *Carbonates and Evaporites*, 3: 17-32.
- [167] Ausbrooks, R., Hurley, N.F., May, A., and Neese, D.G. Year. Pore-size distributions in vuggy carbonates from core images, NMR, and capillary pressure.

SPE Paper 56506, Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, pp. 139-152.

- [168] Patel, V., Kukadiya, H., Mashru, R., Surti, N., and Mandal, S. 2010. Development of microemulsion for solubility enhancement of clopidogrel. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 9: 327-334.
- [169] Li, X., Washenberger, R.M., Scriven, L.E., Davis, H.T., and Hill, R.M. 1999. Phase behavior and microstructure of water/trisiloxane E6 and E10 polyoxyethylene surfactant/silicone oil systems. *Langmuir*, 15: 2278-2289.
- [170] Behbahani, H.S., Di Donato, G., and Blunt, M.J. 2006. Simulation of counter-current imbibition in water-wet fractured reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 50: 21-39.
- [171] Austad, T., Matre, B., Milter, J., Sævareid, A., and Øyno, L. 1998. Chemical flooding of oil reservoirs 8. Spontaneous oil expulsion from oil- and water-wet low permeable chalk material by imbibition of aqueous surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137: 117-129.
- [172] Schechter, D.S., Zhou, D., and Orr Jr, F.M. 1994. Low IFT drainage and imbibition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 11: 283-300.
- [173] Babadagli, T. 1996. Temperature effect on heavy-oil recovery by imbibition in fractured reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14: 197-208.
- [174] Milter, J., and Austad, T. 1996. Chemical flooding of oil reservoirs 7. oil expulsion by spontaneous imbibition of brine with and without surfactant in mixed-wet, low permeability chalk material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 117: 109-115.
- [175] Mason, G., Fischer, H., Morrow, N.R., and Ruth, D.W. 2010. Correlation for the effect of fluid viscosities on counter-current spontaneous imbibition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 72: 195-205.
- [176] Shouxiang, M., Morrow, N.R., and Zhang, X. 1997. Generalized scaling of spontaneous imbibition data for strongly water-wet systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 18: 165-178.
- [177] Kathel, P., and Mohanty, K.K. 2013. Wettability alteration in a tight oil reservoir. *Energy and Fuels*, 27: 6460-6468.

Abstract

One of the main challenges of chemical enhanced oil recovery processes is the thermal stability of surfactant slug, especially in carbonate reservoirs due to their high temperature. The main idea behind this dissertation was the presentation of a suitable solution based on the concept of thermodynamic stability of microemulsions. For this purpose, four series of experiments were conducted to find the optimum microemulsion at reservoir temperature through the screening of chemicals and evaluation of the effective factors. The best formulation contained polysorbate 80 as surfactant, NaCl as salt, ethanol as co-solvent and biodiesel (for the first time) as hydrocarbon source of the mixture. Thereafter, optimized microemulsion was characterized in terms of particle size distribution, zeta potential, electric conductivity, surface tension, interfacial tension, and viscosity. Finally, oil recovery tests were conducted to examine the potential of optimum formulation for CEOR purpose in carbonates. They were spontaneous imbibition, contact angle, core-flood and microvisual tests. Experiments of different stages were carried out at elevated temperature (75°C). The results of this experimental study illustrated the efficacy of proposed formulation to increase oil recovery factor of carbonate formations because initial calcite wettability ($\theta=109^\circ$) was altered toward water-wet status ($\theta=57^\circ$). Moreover, oil recovery was increased 20.0% in fractured and 6.4% in conventional carbonate rocks. The second part of the dissertation presented a new hybrid algorithm for the multi-objective optimization of CEOR methods. Two case studies of microemulsion injection were assessed. The algorithm comprised two main stages: first, response surface methodology (RSM) and artificial neural networks were employed to find objective functions whereby mathematical relationships were established between inputs and corresponding outputs of the process. Particle swarm optimization and fuzzy logic were coupled in the next stage of the algorithm for multi-attribute optimization of the process. The results of this part indicated the efficacy of proposed workflow for multi-purpose decision making of CEOR field implementation.

Keywords: Chemical enhanced oil recovery, Microemulsion, Biodiesel, Carbonate fractured reservoirs, Multi-objective optimization, Artificial intelligence.



Semnan University

Faculty of Chemical, Gas and Petroleum Engineering

**Microemulsion Flow in Carbonate Reservoirs:
Application to Chemical Enhanced Oil Recovery**

Mohammad Saber Karambeigi

Supervisors:

Dr. Masoud Nasiri

Prof. Ali Haghighi Asl

Advisor:

Dr. Mohammad Ali Emadi

October 2016