

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В УГЛЕВОДОРОДАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

© 2020 г. А. В. Радаев^{а,*}, А. А. Мухамадиев^а, А. Н. Сабирзянов^а

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

*e-mail: radaev_neftianik@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 13.05.2020 г.

Стенд разработан для измерений растворимости диоксида углерода в углеводородах в интервале температур до 473 К, давлений до 25 МПа и дает возможность исследования растворимости CO_2 при сверхкритических для CO_2 параметрах состояния при наличии и отсутствии пористой среды в модели нефтяного пласта. Результаты опытов по измерению растворимости диоксида углерода в керосине описаны с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона. Разработанная методика измерения растворимости CO_2 в углеводороде и углеводорода в CO_2 в динамическом режиме фильтрации в пористой среде может быть применена в энергетике и машиностроении для исследования изменения теплофизических и физико-химических свойств углеводородов.

DOI: 10.31857/S0032816220050353

ВВЕДЕНИЕ

Растворение диоксида углерода в углеводородах оказывает значительное влияние на их теплофизические свойства, особенно при высоких температурах и давлениях, так как оба фактора действуют в противоположных направлениях: повышение температуры уменьшает растворимость CO_2 в углеводороде, а повышение давления, наоборот, повышает. Особенно велика его растворимость при сверхкритических параметрах состояния (выше 31.5°C и выше 7.5 МПа).

Свойства CO_2 в сверхкритическом состоянии являются промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе: он обладает высокой плотностью, близкой к плотности жидкости, и низкой кинематической вязкостью, а также высоким коэффициентом диффузии, что отражается на изменении свойства углеводородов — значительно снижается динамическая вязкость углеводорода и увеличивается коэффициент объемного расширения. При этом, чем выше начальная вязкость углеводорода, тем значительнее она снижается при растворении в нем CO_2 .

Надежных расчетных методов определения растворимости газов в углеводородах в настоящее время не существует. Вследствие этого для расчета растворимости CO_2 в нефти, трансформаторном или машинном масле по известным уравнениям состояния

(А.И. Брусиловского, Пенга–Робинсона и др.) [1] требуются надежные экспериментальные данные по растворимости. Для некоторых типов углеводородов и интервала параметров существуют только температурные зависимости коэффициента растворимости газов в углеводородах [2, 3], не учитывающие влияние на коэффициент растворимости давления в системе “углеводород– CO_2 ”, что приводит к значительным погрешностям расчета динамической вязкости систем “углеводород–сверхкритический CO_2 ”.

Данные по коэффициентам растворимости газов в углеводородах, получаемых в динамическом режиме, исключительно важны не только в процессах добычи нефти, но и для анализа работы промышленного оборудования, прежде всего, маслonaполненного.

С целью получения экспериментальных данных по растворимости диоксида углерода в углеводородах в широком диапазоне температур и давлений при наличии и отсутствии пористой среды создан экспериментальный стенд.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема экспериментального стенда, позволяющего проводить исследования коэффициента растворимости диоксида углерода в углеводородах в динамическом режиме фильтрации потока

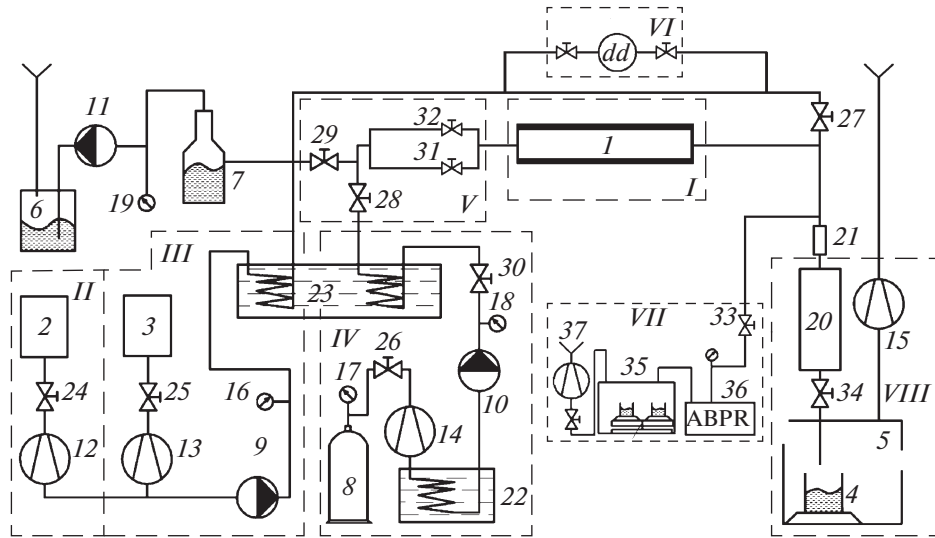


Рис. 1. Экспериментальный стенд для проведения исследования растворимости диоксида углерода в углеводородах в динамическом режиме. *I* – модель пласта, *II–VIII* – системы: *II* – насыщения модели пласта водой, *III* – насыщения модели пласта нефтью, *IV* – заправки CO_2 в модель пласта, *V* – узел создания оторочек (порций) сверхкритического углекислого газа и воды, *VI* – измерения градиента давления, *VII* – газожидкостного равновесия; *VIII* – растворения нефти в газе; *I* – модель пласта (кернодержатель); 2, 3 – питательные баки с водой (2) и с нефтью (3); 4 – сосуд отбора пробы нефти; 5 – приемная емкость газов/приемный баллон; 6 – приемная емкость масла; 7 – колба Бунзена; 8 – баллон с газом; 9, 10 – насосы высокого давления для заправки воды или нефти (9), жидкого диоксида углерода (10); 11 – вакуумный насос; 12 – расходомер воды; 13 – расходомер нефти; 14, 15 – CO_2 -расходомеры; 16–19 – манометры; 20 – сепаратор; 21 – фильтр; 22 – криотермостат; 23 – нагревающий термостат; 24–34 – запорные вентили; 35 – сосуд газожидкостного равновесия; 36 – автоматический регулятор противодавления АВРР-200; 37 – сосуд отбора пробы газа.

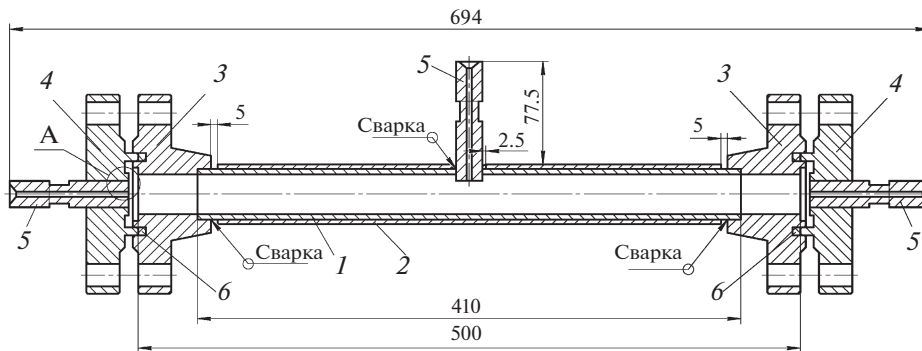


Рис. 2. Схема кернодержателя для углеводородонасыщенной пористой среды. 1 – внутренняя труба; 2 – наружная труба; 3, 4 – фланец; 5 – штуцер; 6 – прокладка.

“нефть–диоксид углерода” в интервале температур до 743 К и давлений до 25 МПа при наличии в потоке пористой среды, приведена на рис. 1, а схема кернодержателя (сосуда высокого давления) для моделирования углеводородонасыщенной пористой среды – на рис. 2.

Основной конструктивной частью модели пласта является кернодержатель. Модель нефтяного однородного пласта в данной работе изготовлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к сосудам высокого давления [4], и представляет собой сосуд (кернодержатель) из нержавеющей ста-

ли 12Х18Н10Т длиной 700 и внутренним диаметром 28 мм, набиваемый кварцевым песком одной фракции, насыщаемый нефтью и насыщаемый водой под вакуумом.

В начале эксперимента открываются вентили (26, 28–32, рис. 1), и диоксид углерода посредством насоса высокого давления (10) через фильтр-осушитель начинает поступать в модель пласта *I*, из которой вытесняется нефть. В проведенных экспериментах модельной нефтью был осветительный керосин, динамическая вязкость которого составляла $1.2 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Из модели пласта смесь нефти и диоксида углерода поступает в сепаратор 20, откуда нефть с растворенным газом поступает в систему разделения газов и жидкостей в газе (VII), при этом нефть накапливается в сосуде газожидкостного равновесия 35, а газ, растворенный в нефти, поступает в сосуд отбора пробы газа (37). Накапливаемая в сосуде газожидкостного равновесия нефть выливается в мерные цилиндры, взвешиваемые на аналитических весах с погрешностью ±0.05 г, а сосуд отбора пробы газа также взвешивается на электронных весах с погрешностью ±0.05 г.

Методика проведения эксперимента по измерению растворимости CO₂ в нефти основана на использовании материального баланса по нефти и CO₂ в сосудах газожидкостного равновесия (36) и отбора пробы газа (37).

Материальный баланс по CO₂ в сосуде газожидкостного равновесия:

$$m_{CO_2}^{н\ cб} = \sum m_p, \quad (1)$$

где $m_{CO_2}^{н\ cб}$ – количество CO₂ в сосуде газожидкостного равновесия; $\sum m_p$ – масса CO₂, сливаемого из сосуда газожидкостного равновесия в резиновые колбы.

Материальный баланс по нефти в сосуде газожидкостного равновесия:

$$m_n^{с\ рав} = \sum m_k + m_{колб}, \quad (2)$$

где $\sum m_k$ – масса нефти, сливаемой из сосуда сбора нефти в резиновые колбы, $\sum m_{колб}$ – масса нефти, выходящей вместе с CO₂ в резиновую колбу (определяется по массе резиновой колбы с нефтью после измерения массы CO₂ в резиновой колбе).

Материальный баланс по CO₂ в сосуде отбора пробы газа:

$$m_{CO_2}^{с\ газ} = \sum m_i + m_{CO_2}^{ост}, \quad (3)$$

где $\sum m_i$ – сумма масс углекислого газа в резиновых колбах, определяемая весовым методом; $m_{CO_2}^{ост}$ – масса оставшегося в сосуде отбора пробы газа, определяемая по уравнению состояния идеального газа.

Материальный баланс по нефти в сосуде отбора пробы газа:

$$m_n^{пр\ б} = \sum m_j, \quad (4)$$

где $\sum m_j$ – масса нефти, сливаемой из сосуда отбора пробы газа в мерные цилиндры.

Растворимость углекислого газа в нефти и нефти в углекислом газе по уравнениям соответственно:

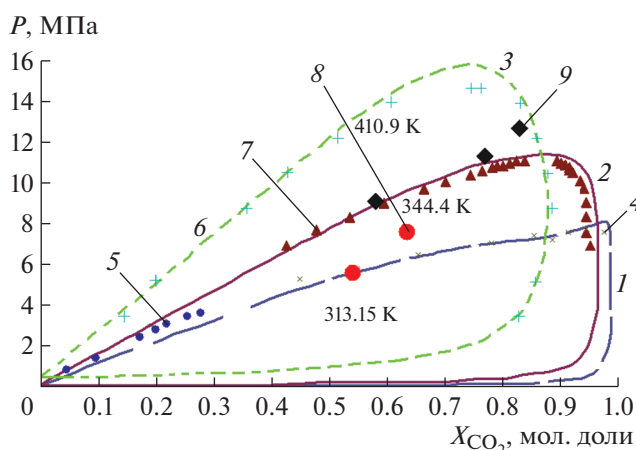


Рис. 3. Результаты пробных измерений коэффициента растворимости CO₂ в керосине. 1–3 – расчеты; 4–7 – эксперименты; 8, 9 – настоящие опыты 310 К (8), 333 К (9).

$$x = \frac{m_{CO_2}/M_{CO_2}}{(m_n/M_n) + (m_{CO_2}/M_{CO_2})}, \quad (5)$$

$$y = \frac{m_n^I/M_n}{(m_{CO_2}^I/M_{CO_2}) + (m_n^I/M_n)}, \quad (6)$$

где m_{CO_2} – масса диоксида углерода, находящегося в сосуде газожидкостного равновесия; m_n – масса нефти, находящегося в сосуде газожидкостного равновесия; M_{CO_2} – молярная масса CO₂; M_n – молярная масса нефти; m_n^I – масса нефти в сосуде отбора пробы газа; $m_{CO_2}^I$ – масса CO₂ в сосуде отбора пробы газа.

На экспериментальном стенде проведены пробные измерения растворимости CO₂ в керосине. Результаты пробных опытов приведены на рис. 3.

Полученные данные по растворимости диоксида углерода в углеводороде хорошо согласуются с литературными данными в пределах погрешности эксперимента, которая оценивается авторами не более 14.4%. Экспериментальные результаты описаны с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона, построены фазовые диаграммы системы “керосин–диоксид углерода” при различных температурах. Уравнение состояния Пенга–Робинсона позволяет описать растворимость CO₂ в углеводороде и углеводорода в CO₂ в интервале давлений до 30 МПа, температурах до 473 К.

Методика проведения исследований процесса вытеснения нефти диоксидом углерода в диапазоне давлений до 25 МПа, температур до 473 К заключается в следующем.

Подготовка эксперимента начинается с вывода экспериментальной установки на рабочий

температурный режим. Контроль за постоянством температуры по длине кернодержателя ведется с помощью термопар, вводимых в поток через штуцер 5 (рис. 2), подключенных через переключатель типа ПМТ к цифровому милливольтметру В7-35. Температура углекислого газа, подаваемого в модель пласта, поддерживается постоянной с помощью криотермостата 22 (рис. 1).

Перед началом эксперимента насос высокого давления 10, служащий для закачки жидкого диоксида углерода в модель пласта, и обратный регулятор давления 36 настраиваются на рабочее давление опыта 7.5–14 МПа. До начала опытов вентили 24–34 закрыты.

Проведение эксперимента начинается с открытия вентилей 27, 33, 34, затем открываются вентили 26–32 и установка переводится в режим непрерывной фильтрации, в ходе которой происходит растворение углекислого газа в нефти, снижение ее вязкости и увеличение коэффициента объемного расширения.

При этом измеряются давление и температура по длине модели пласта с помощью образцовых манометров и хромель-алюмелевых термопар соответственно. После выхода из модели пласта смесь углеводорода с насыщенным газом попадает в сепаратор 20, затем через регулятор 36 поступает в систему газожидкостного равновесия VII и систему растворения нефти в газе VIII, в которых происходит измерение растворимости углекислого газа в углеводороде и углеводорода в углекислом газе.

В случае, если по условиям проведения эксперимента требуется выполнить только фильтрационные опыты, т.е. без измерения взаимной растворимости фаз, обратный регулятор давления отключается, а к выходу из модели пласта (1) подключаются термостатируемые дроссельные вентили, в которых происходит понижение давления и температуры газа до субкритических значений.

Для использования уравнений материального баланса выходящая из кернодержателя 1 смесь углеводорода с углекислым газом поступает в приемный баллон 5, устанавливаемый на электронные весы, и он взвешивается с погрешностью измерения ± 50 г. Приемный баллон 5 при проведении экспериментов только по фильтрации подключается к экспериментальной установке вместо приемной емкости газов.

По окончании взвешивания CO_2 , находящийся в баллоне, выпускается в атмосферу либо поступает на рецикл, и повторно взвешивается уже пустой приемный баллон. Для более точного определения массы диоксида углерода, находившегося в приемном баллоне, определяется масса газа, оставшегося в приемном баллоне после сравнения его по уравнению состояния идеального газа. Вытесняемая нефть накапливается в сосуде газожидкост-

ного равновесия 35, откуда сливается в мерную мензурку для определения объема и массы.

По завершении эксперимента закрываются вентили 24–34, отключается термостатирование кернодержателя 1, останавливается криотермостат 22 и сбрасывается давление в модели пласта ослаблением одного из резьбовых соединений. На основании данных по расходу CO_2 во время проведения эксперимента, массе приемного баллона до и после проведения эксперимента, массе пористой среды (кварцевого песка), углеводорода и углекислого газа в кернодержателе составляется материальный баланс по углеводороду и углекислому газу.

Из материального баланса определяется коэффициент вытеснения нефти углекислым газом по уравнению:

$$\eta = g_1/g_2,$$

где g_1 – исходная масса нефти в модели пласта нефти, g_2 – масса нефти в сосуде газожидкостного равновесия.

ПРОВЕДЕНИЕ ПРОБНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

На экспериментальной установке проведены пробные опыты по определению зависимости η от объема нагнетаемого в пласт CO_2 , на изотерме 32°C при давлении 5.5 МПа, пористости 36.4%, проницаемости пласта 530 мкм². Результаты пробных опытов представлены на рис. 4. Максимальное отклонение опытных данных, полученных в данной работе, от приведенных в работе [5] не превышает 12%. Наблюдаемое согласие указывает на надежность выбранной методики проведения эксперимента и корректность выбора модели нефти.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны экспериментальный стенд и методики проведения исследования коэффициента растворимости газов в углеводородах различного назначения, позволяющие исследовать растворимость в интервале температур до 473 К, давлений до 25 МПа, проводить исследование процесса вытеснения нефти диоксидом углерода в интервале температур до 473 К, давлений до 25 МПа.

2. В работе проведены пробные измерения коэффициента растворимости CO_2 в углеводороде и коэффициента вытеснения нефти диоксидом углерода, рассчитаны погрешности измерения коэффициента растворимости CO_2 в углеводороде, которые показали надежность выбранных методик исследования и надежность получаемых результатов, а также описаны методы растворимо-

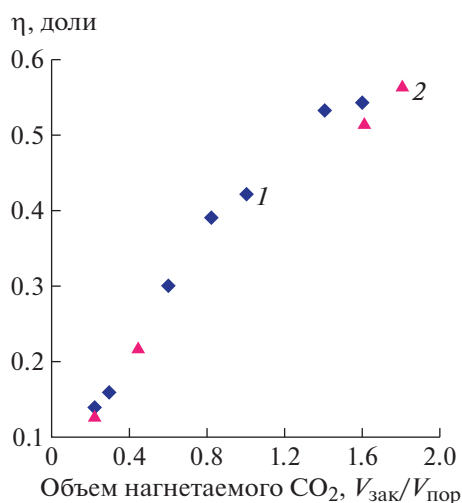


Рис. 4. Зависимость коэффициента вытеснения нефти η от объема нагнетаемого диоксида углерода на изотерме 32°C при давлении 5.5 МПа. 1 – [4]; 2 – данная работа. $V_{зак}$ – объем нагнетаемого диоксида углерода, $V_{пор}$ – объем всех пор модели пласта нефти.

сти по уравнениям состояния систем “углеводород–углекислый газ” в диапазоне температур до

473 К, давлений до 25 МПа.

3. Разработанная методика измерения растворимости CO₂ в углеводороде и углеводорода в CO₂ в динамическом режиме фильтрации в пористой среде может быть применена в широких областях промышленности, в частности в энергетике и машиностроении для исследования изменения теплофизических и физико-химических свойств углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002.
2. Бузаев В.В., Дарьян Л.А., Сапожников Ю.М. Электрические станции. 2006. № 12. С. 58.
3. Давиденко И.В., Кузина Т.С. // Конференция молодых ученых – 2017. Уральский энергетический институт УрФУ. 2017. С. 269.
4. ГОСТ 14249–89. Сосуды и аппараты высокого давления. Нормы и методы расчета на прочность. Государственный комитет СССР по стандартам. 1990.
5. Orr F.M., Heller J.P., Tuber J.J. // J. American Oil Chemists Society. 1982. № 10. V. 59. P. 810.