

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ УГЛЕВОДОРОД – ВОДА

А.В. Мирская, Н.В. Ибавов, Д.А. Назаревич
ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, г. Махачкала,
e-mail: nabi79@mail.ru

Построение моделей и изучение фазовых превращений углеводородных систем значительно облегчают решение задач разработки и эксплуатации газоконденсатных месторождений. Наличие информации о закономерностях фазовых переходов и определение фазовых состояний при различных термобарических условиях необходимы при составлении проектов разработки газоконденсатных месторождений.

При построении модели условий фазовых равновесий углеводородного флюида используют термодинамические параметры системы. Из всей совокупности параметров, характеризующих термодинамическое состояние системы, к наиболее важным относятся температура, плотность, давление, теплоемкость. Способ определения параметров кривых фазовых равновесий основан на особенностях поведения термодинамических свойств (*PVT*-свойств, теплоемкости) в области фазовых переходов.

Как правило, термические и калорические свойства изучаются разными исследователями на различных экспериментальных установках, реализующих разные методики. *PVT*-свойства изучают с помощью пьезометров, теплоемкость – с помощью калориметров разнообразных конструкций [1, 2]. Согласование получаемых при их использовании данных вызывает определенные трудности. Высокотемпературный адиабатный калориметр, разработанный членом-корреспондентом АН СССР Х.И. Амирхановым [3], позволяет применять его в качестве пьезометра постоянного объема, а также для получения информации о комплексе теплофизических данных (давление, температура, плотность, теплоемкость), взаимосогласованных условиями одной и той же измерительной ячейки и экспериментальной установки.

Создание методики прямого измерения изохорной теплоемкости требует решения ряда сложных экспериментальных задач и выполнения требований, предъявляемых к измерительной ячейке. Оригинально и просто решаются эти проблемы для исследований в широком диапазоне температур и давлений благодаря предложенной Х.И. Амирхановым конструкции калориметра. Подробно конструкция и способ решения изложенных проблем описаны в работах [4, 5].

Особенность разработанной методики исследования состоит в конструкции измерительной ячейки – тонкостенного сферического сосуда, изготовленного из стали марки 1X18H9T, разгруженного от высокого давления, возникающего в процессе эксперимента внутри его при повышении температуры. Слой полупроводникового материала, передающего давление на наружную толстостенную сферическую оболочку (рис. 1), запрессован особым способом в зазор между коаксиально расположенными сферическим тонкостенным сосудом и оболочкой. Это позволяет проводить исследования жидких систем в широком диапазоне температур и, соответственно, давлений. Слой полупроводника выполняет также роль высокочувствительного термоэлемента, регистрирующего отклонения от режима адиабатичности и теплоизоляционного слоя. В качестве полупроводникового термоэлемента используют порошок закиси меди (Cu_2O). Калориметр окружен системой тепловых экранов. Измерения проводят при непрерывном перемешивании образца смеси. Определение температурной зависимости давления осуществляется с помощью цифрового датчика давления Курант ДИ-В.

На основе разработанной методики создана автоматизированная экспериментальная установка для исследования изохорной теплоемкости и PVT -свойств. Установка является измерительно-вычислительным комплексом, позволяющим в режиме on-line наблюдать за процессом эксперимента: режимом адиабатичности (рис. 2), скоростью нагрева исследуемого образца (термограмма) (рис. 3), зависимостью давления от температуры (рис. 4) и поведением температурной зависимости теплоемкости C_V (рис. 5), – а также сохранять массивы экспериментальных и вычисленных данных с созданием индивидуальной базы на ПК.

Принципиальная блок-схема установки показана на рис. 6. Полная автоматизация осуществлена на базе мультиметра Kethley 2000, цифровых температурных контроллеров Lake Shore model 340, цифрового источника питания GW Instek PPE-3323, цифрового датчика давления Курант ДИ-В и персонального компьютера [6]. Применение цифровых измерительных приборов и персонального компьютера позволило автоматизировать процесс сбора, накопления и обработки информации, получаемой в процессе эксперимента.

Измерения проводили по изохорам $\rho = \text{const}$. Задача определения изохорной теплоемкости C_V сводится к измерению количества тепла ΔQ , вводимого в калориметр,

содержащий известное количество m исследуемого вещества при изменении его температуры на величину ΔT :

$$C_v = (Q / \Delta T - Q_c) / m,$$

где Q_c – собственная теплоемкость калориметра. Величина Q_c определена опытным путем по калибровочным жидкостям [7], для которых с большой точностью установлены значения теплоемкости.

Общая погрешность определения теплоемкости с учетом погрешностей отнесения, поправок на неизохоричность и др. [4] оценивается в диапазоне 1.0–3%, в зависимости от области исследования. Погрешность определения давления 0.15%, плотности 0.1%, температуры 0.01 К.

Ранее нами с помощью описанной методики были исследованы свойства и фазовые диаграммы основных компонентов нефтей – n -алканов, от n -пентана C_5H_{12} до n -декана $C_{10}H_{22}$, изооктана (результаты приведены в работах [4, 8]). В настоящее время авторы исследуют водо-углеводородные системы, а именно бинарную систему $[(1-x)C_7H_{16} + xH_2O]$. Ограниченная растворимость углеводородов и воды приводит к появлению области трехфазного расслоения у смеси этих компонентов. При комнатной температуре и атмосферном давлении образец изучаемой смеси представляет собой трехфазную систему жидкость – жидкость – пар с поверхностями раздела между фазами.

Как известно, в термодинамическом процессе при переходе через поверхность раздела фаз некоторые свойства, в частности изохорная теплоемкость, изменяются скачком. Следовательно, основанием для фиксирования и определения температуры фазового перехода является поведение функции C_v при пересечении кривых фазовых равновесий. Как было показано ранее [9, 10, 11], температурная зависимость изохорной теплоемкости системы n -гептан – вода характеризуется двумя скачками, которые соответствуют фазовым переходам жидкость – пар (LG) и жидкость – жидкость (L_1L_2) (рис. 5), резким при фазовом переходе жидкость – пар и размытым в некотором температурном интервале ΔT при фазовом переходе жидкость – жидкость. На температурной зависимости давления $P = f(T)$ при повышении температуры наблюдаются изломы и изгибы (рис. 4), которые также соответствуют фазовым переходам жидкость – пар и жидкость – жидкость.

По температурам максимумов теплоемкости на изохорах и температурам, соответствующим изломам и изгибам на зависимости $P = f(T)$, построены линии фазовых

равновесий $\rho = f(T)$ жидкость – жидкость и жидкость – пар (рис. 7). Определены области трехфазного расслоения L_1L_2G , двухфазного LG и гомогенного (one phase) состояний, для системы n -гептан, $x = 0,2951$ м.д. воды. Экспериментальные данные показывают, что область трехфазного расслоения L_1L_2G системы $[x\text{H}_2\text{O}+(1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0,2951$ м. д., в диапазоне плотностей $170 \leq \rho \leq 416,7$ кг/м³ существует в интервале температур от комнатных до 515 К. Область двухфазного состояния LG ограничена кривой фазового равновесия жидкость – пар.

Для сравнения на рис. 7 показана линия фазового равновесия жидкость – пар чистого компонента гептана. Как видно из рисунка, присутствие полярного компонента – воды в n -гептане смещает вершину кривой жидкость – пар чистого компонента в сторону более низких температур. Для смеси с концентрацией $x = 0,2951$ м.д. воды это смещение относительно n -гептана составляет порядка 14 градусов.

Работа подготовлена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-08-00230.

ЛИТЕРАТУРА

1. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – М.: Химия, 1965. – 415 с.
2. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта. – М.: Недра, 1971. – 312 с.
3. Амирханов Х.И. А.с. № 77653. Адиабатный калориметр. М. КЛ G01N25/20. Заявл. 18.10.1948; Опубл. 30.11.1949.
4. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981. – 254 с.
5. Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов // Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115–03, 2003.8.
6. Mirskaya V.A., Nazarevich D.A., Ibayov N.V. // High Temp. – 2016. – Vol. 54, N 2. – P. 223–228.
7. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: справочник. – М.: Изд-во МЭИ, 1998. – 168 с.

8. *Mirskaya V.A., Nazarevich D.A., Ibayov N.V.* The liquid – vapor equilibrium in isooctane // High Temp. – High Press. – 2009. – Vol. 38, N 4. – P. 353–360.
9. *Mirskaya V.A.* Binary mixtures of *n*-heptane and water: isochoric heat capacity near temperatures of liquid–liquid and liquid–vapour phase transition // High Temp. – High Pres. – 1998. –Vol. 30. – P. 555–558.
10. *Mirskaya V.A.* The isochoric heat capacity of of *n*-heptane – water mixtures // Fluid Phase Equilibria. – 1998. – Vol. 150/151. – P. 739–743.
11. *Mirskaya V.A., Ibayov N.V., Nazarevich D.A.* // High Temp. – 2015. – Vol. 53, N 5. – P. 658–667.

ПРИЛОЖЕНИЕ

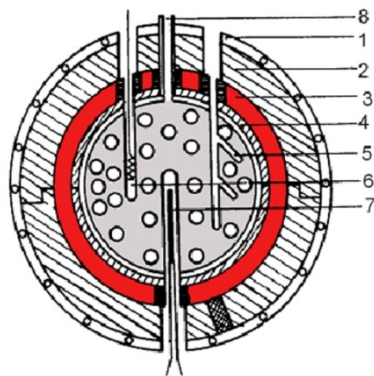


Рис. 1. Схема калориметра: 1 – охранный нагреватель; 2 – толстостенная оболочка;
3 – промежуточный слой полупроводника; 4 – тонкостенный сосуд калориметра;
5 – карман для термопар; 6 – термометр сопротивления; 7 – внутренний нагреватель;
8 – выводной капилляр

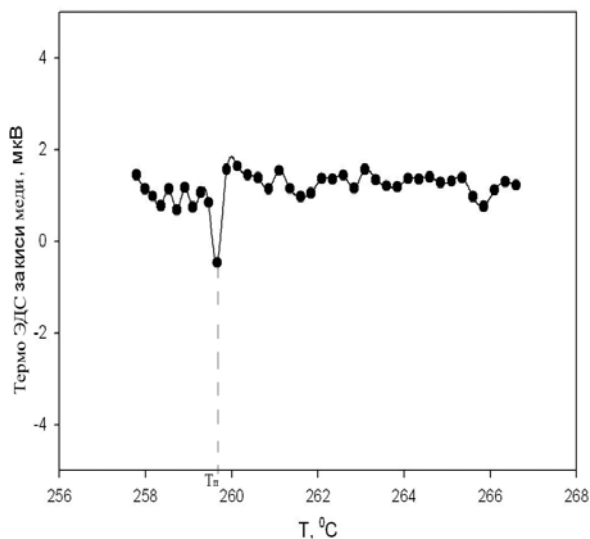


Рис. 2. Зависимость значения ЭДС закиси меди от температуры (режим контроля адиабатичности, $T_{п}$ соответствует переходу жидкость – газ)

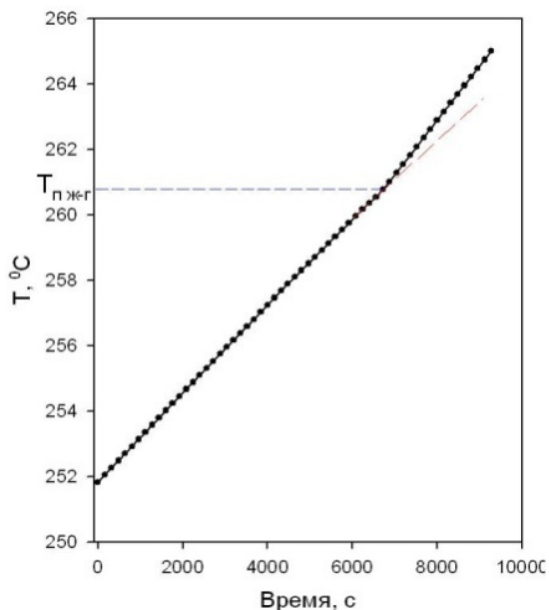


Рис. 3. Термограмма нагрева исследуемого образца ($T_{жг}$ – температура, соответствующая фазовому переходу жидкость – газ)

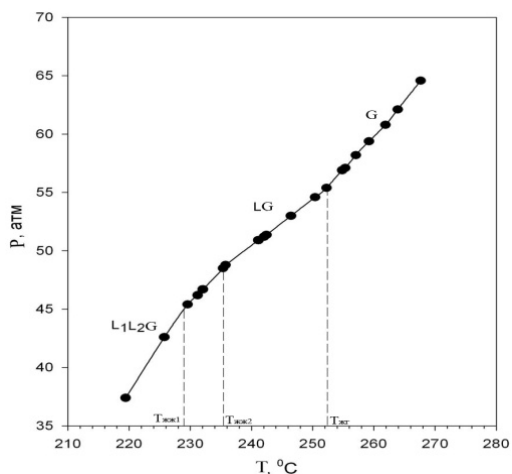


Рис. 4. Температурная зависимость давления системы *n*-гептан – вода для состава $x = 0.2951$ мольных долей воды, $\rho = 270.3 \text{ кг/м}^3$ ($T_{жж1}$, $T_{жж2}$ – температуры начала и конца перехода жидкость – жидкость, $T_{жг}$ – температура перехода жидкость – газ)

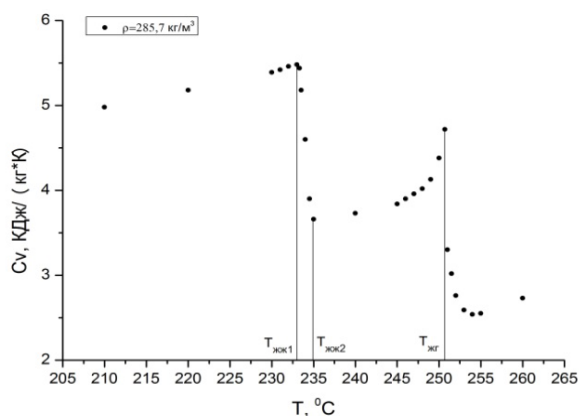


Рис. 5. Зависимость теплоемкости от температуры системы *n*-гептан – вода для состава $x = 0.2951$ м.д. воды, $\rho = 285,7 \text{ кг/м}^3$ ($T_{жж1}$, $T_{жж2}$ – температуры начала и конца перехода жидкость – жидкость, $T_{жг}$ – температура перехода жидкость – газ)

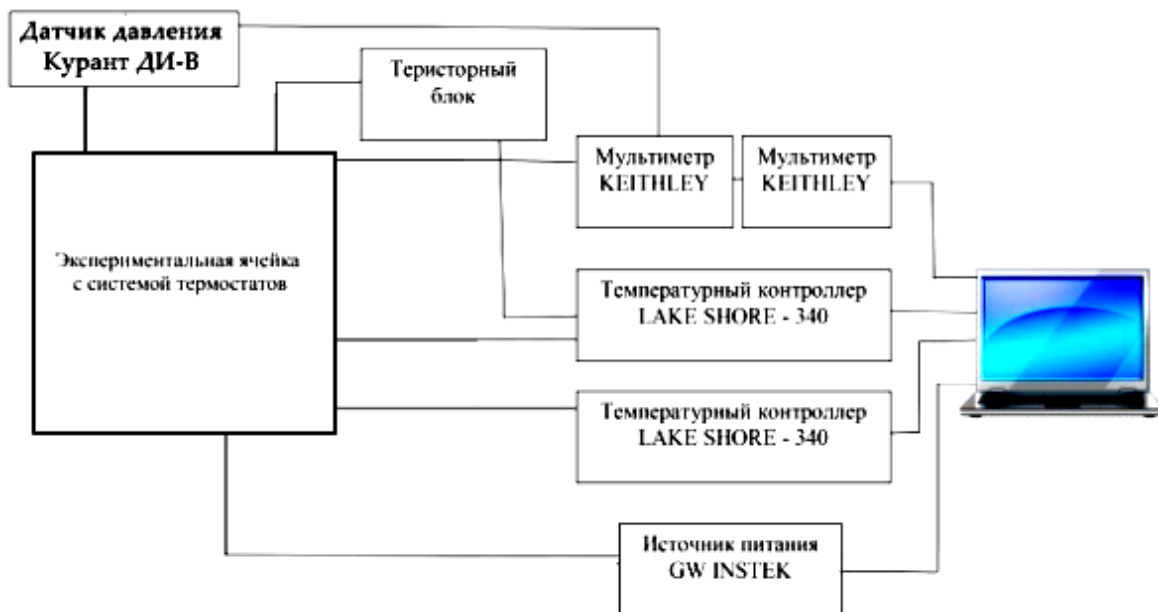


Рис. 6. Принципиальная блок-схема установки

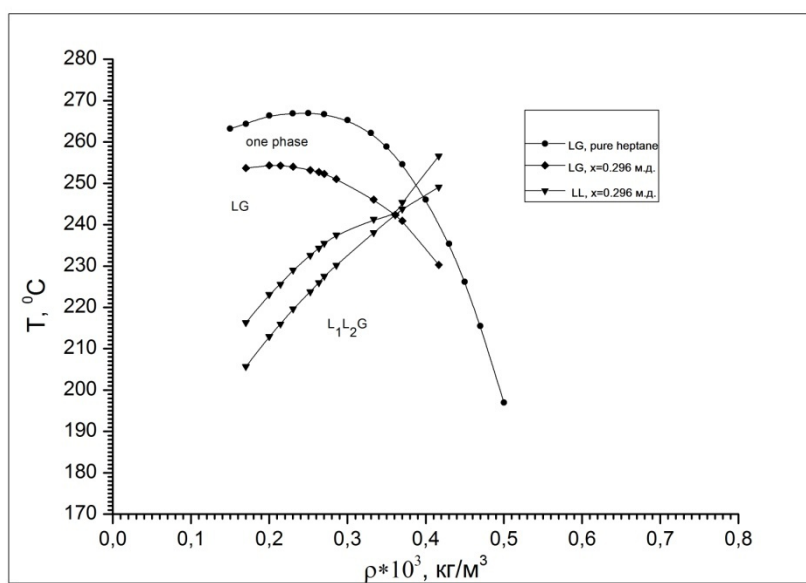


Рис. 7. Линии фазовых равновесий жидкость – жидкость и жидкость – пар для системы *n*-гептан – вода, с содержанием воды $x = 0.2951$ м.д.